Série A, n° 2275
N° d'ordre :
3146

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANNE-MARIE BIGET

---

1re THÈSE. — Étude d'un gel chimiquement indifférent.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

**Soutenues le 19 Mars 1948 devant la Commission d'examen.**

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
LUCAS..... } *Examinateurs*
CHAMPETIER..... }

---

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

# FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

*Nom du candidat :* **BIGET**

*Prénom :* **Anne-Marie**

*Date de la soutenance* : 19 mars 1948.

*Numéro d'ordre : Série A*, 2275. *N°* 3146.

**BIGET (Anne-Marie).** — Étude d'un gel chimiquement indifférent. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 43 p., 17 fig.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2275, N° 3146.*

**BIGET (Anne-Marie).** — Étude d'un gel chimiquement indifférent. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 43 p., 17 fig.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2275, N° 3146.*

**BIGET (Anne-Marie).** — Étude d'un gel chimiquement indifférent. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 43 p., 17 fig.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2275, N° 3146.*

**BIGET (Anne-Marie).** — Étude d'un gel chimiquement indifférent. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 43 p., 17 fig.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2275, N° 3146.*

Série A, n° 2275
N° d'ordre :
3146

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANNE-MARIE BIGET

---

**1re THÈSE.** — Étude d'un gel chimiquement indifférent.

**2e THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

**Soutenues le 19 Mars 1948 devant la Commission d'examen.**

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
LUCAS..... } *Examinateurs*
CHAMPETIER..... }

---

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*Doyen*..... M. J. CABANNES.

## PROFESSEURS

| | | |
|---|---|---|
| L. BLARINGHEM .. | † | Botanique. |
| G. JULIA ..... | † | Analyse supérieure et Algèbre supérieure. |
| C. MAUGUIN..... | † | Minéralogie. |
| A. DENJOY ..... | † | Théorie des fonctions, et Topologie. |
| L. LUTAUD..... | † | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| E. DARMOIS ..... | † | Enseignement de Physique. |
| Robert LÉVY ..... | † | Physiologie comparée. |
| Henri VILLAT..... | † | Mécanique des fluides et applications. |
| Ch. JACOB ..... | † | Géologie. |
| P. PASCAL..... | † | Chimie générale. |
| M. FRÉCHET..... | † | Calcul des probabilités et Physique mathématique. |
| Mme RAMART-LUCAS. | † | Chimie organique. |
| FOCH ..... | † | Mécanique physique et expérimentale. |
| PAUTHENIER..... | † | Electrotechnique générale. |
| DE BROGLIE..... | † | Théories physiques. |
| JOB..... | † | Chimie générale. |
| PRENANT ..... | † | Anatomie et Histologie comparées. |
| VILLEY..... | † | Mécanique appliquée. |
| COMBES..... | † | Physiologie végétale. |
| GARNIER..... | † | Géométrie supérieure. |
| PÉRÈS ..... | † | Mécanique rationnelle. |
| HACKSPILL ..... | † | Chimie minérale. |
| LAUGIER ..... | † | Physiologie générale. |
| TOUSSAINT..... | † | Technique aéronautique. |
| M. CURIE..... | † | Physique (P. C. B.). |
| G. RIBAUD ..... | † | Hautes températures. |
| CHAZY..... | † | Mécanique analytique et Mécanique céleste. |
| H. GAULT..... | † | Chimie appliquée. |
| CROZE ..... | † | Physique théorique et Physique céleste. |
| DUPONT..... | † | Théories chimiques. |
| VALIRON ..... | † | Calcul différentiel et calcul intégral. |
| BARRABÉ ..... | † | Géologie structurale et géologie appliquée. |
| VAVON..... | † | Analyse et mesures chimiques. |
| G. DARMOIS ..... | † | Mathématiques générales. |
| Jacques BOURCART. | | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| AUBEL ..... | † | Chimie biologique. |
| Mme JOLIOT-CURIE. | † | Physique générale et Radio-activité. |
| PLANTEFOL..... | † | Botanique. |
| CABANNES..... | † | Recherches physiques. |
| GRASSÉ..... | † | Évolution des êtres organisés. |
| PRÉVOST..... | † | Chimie organique. |
| BOULIGAND..... | † | Application de l'analyse à la géométrie. |
| CHAUDRON..... | † | Chimie appliquée. |
| WYART..... | | Minéralogie. |
| TEISSIER..... | † | Zoologie. |
| MANGENOT..... | † | Biologie végétale. |
| P. AUGER..... | † | Physique quantique et relativité. |
| MONNIER ..... | | Physiologie générale. |
| PIVETEAU..... | | Géologie. |
| ROCARD..... | † | Physique. |
| H. CARTAN..... | | Calcul différentiel. |
| SCHAEFFER ..... | † | Physiologie des fonctions. |
| LAFFITTE..... | | Chimie (P. C. B.). |
| FAVART..... | | Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique. |
| COULOMB ..... | † | Physique du Globe. |
| Mlle COUSIN ..... | | Biologie animale (P.C.B.). |
| A. CHRÉTIEN..... | | Chimie (P.C.B.). |
| P. DRACH ..... | | Zoologie. |
| KASTLER ..... | | Physique. |
| CHATELET ..... | † | Arithmétique et théorie des nombres. |
| EPHRUSSI..... | † | Génétique. |
| WURMSER ..... | † | Biologie physico-chimique. |
| BAUER..... | † | Chimie-physique. |
| RIVIÈRE ..... | | Géologie (P. C. B.). |
| GAUTHERET..... | | Biologie Végétale (P.C.B.) |
| LUCAS ..... | | Physique. |
| MAX MORAND..... | | Physique. |
| ARNULF..... | | Optique appliquée. |
| A. THOMAS ..... | | Evolution des êtres organisés. |
| SOLEILLET..... | | Physique. |
| FORTIER ..... | | Mécanique expérimentale des fluides. |
| DANJON..... | † | Astronomie. |
| FROMAGEOT..... | | Chimie Biologique. |
| LAPORTE..... | | Physique générale et Radioactivité. |
| JANET..... | | Mathématiques générales. |
| PETIT..... | † | Biologie maritime. |
| QUENEY..... | † | Météorologie et dynamique atmosphérique. |
| GALLIEN..... | | Biologie animale (P.C.B.). |
| EICHORN..... | | Biologie végétale (P.C.B.). |
| DE CUGNAC..... | | Biologie végétale (P.C.B ). |
| LAVAL..... | | Physique (P.C.B.). |
| Mlle CAUCHOIS.... | | Chimie-Physique. |
| THELLIER..... | | Physique du Globe. |
| AUDUBERT..... | | Electrochimie. |
| L'HÉRITIER..... | | Génétique. |

*Secrétaire*..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MA MÈRE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0068

# AVANT-PROPOS

C'est à M. Jacques Duclaux, ex-professeur au Collège de France, que je dois d'avoir fait cette thèse ; sa critique sûre a été pour moi d'un appui si précieux que les mots ne suffisent pas à lui témoigner ma reconnaissance. Il m'est difficile de le séparer de Mme Dobry-Duclaux dont l'amitié m'a été aussi bien précieuse.

Je remercie M. le Professeur Darmois qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury, ainsi que M. le Professeur Lucas.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement M. le Professeur Champetier de bien vouloir me permettre de poursuivre ultérieurement mes recherches sous sa direction.

Je dois à la compréhension amicale de M. Conseiller d'avoir passé deux années de travail dans une atmosphère de confiance mutuelle.

Enfin, je remercie tous ceux et celles qui, de façon directe ou indirecte, ont contribué à poursuivre ce travail.

# ÉTUDE D'UN GEL CHIMIQUEMENT INDIFFÉRENT

Par Anne-Marie BIGET

## I. — INTRODUCTION

L'exposé qui suit décrit les propriétés d'un gel d'acétate de cellulose qui sont doubles : celles inhérentes à l'état gel, indépendantes de sa nature chimique, les autres dues aux propriétés chimiques de la matière sèche du gel. Les mesures antérieures ont été faites sur les gels de gélatine, polypeptide amphotère, ou de gélose, apparentée aux polysaccharides, où les fonctions chimiques ont masqué les propriétés dues à l'état gel. Le but du travail a été l'étude d'un gel qui, sans être tout à fait dépourvu de fonction chimique, possède des fonctions incapables d'entrer en jeu dans les conditions de l'expérience.

L'acétate de cellulose utilisé est celui du commerce (soluble dans l'acétone) avec une fonction ester saponifiable par les alcalis et hydrolysable par les acides, indifférent aux solutions, mêmes concentrées, de la plupart des sels ; son inertie chimique lui donne les propriétés requises pour être la matière sèche d'un gel (pratiquement indifférent).

Cet acétate est amené à l'état de gel en profitant de sa solubilité. Gilbert et Durant Gasselin (1) dans les solutions concentrées de certains sels minéraux (perchlorates), propriété déjà utilisée par Amat et Duclaux (2) pour la préparation de membranes ultra-filtres.

C'est avec ce gel d'acétate de cellulose qu'ont été faites toutes les expériences qui vont être décrites.

## II. — LE GEL D'ACÉTATE DE CELLULOSE

A. — Action des perchlorates sur l'acétate de cellulose. — L'acétate utilisé est soluble dans l'acétone (54 o/o d'acide acétique). Herzog et Beck (3) ont montré que ce produit est également soluble dans un assez grand nombre de solutions salines concentrées, notamment celles dont les anions sont à une extrémité de la série lyotrope (iodures, thiocyanates). J'ai utilisé de préférence les per-

chlorates à cause de la grande solubilité de leurs sels permettant de faire une étude comparative des divers cations.

La grande solubilité des perchlorates de sodium, magnésium, cuivre, cadmium, cobalt, uranyle, calcium, zinc, manganèse, m'a permis d'étudier l'action solvante de ces sels sur l'acétate.

J'appellerai suivant l'habitude des biologistes « solution à 70 o/o de la saturation » le mélange de 70 volumes de solution saturée et 30 volumes d'eau, la température de saturation reste voisine de 20°.

Pour éviter la trop grande consommation de perchlorate, il est avantageux de connaître la teneur en eau de la solution au-dessous de laquelle on ne peut descendre.

Le perchlorate de sodium est sans action à toute concentration et à toute température : l'action dissolvante n'est donc pas due seulement à l'ion $ClO_4$.

Tous les autres perchlorates utilisés dissolvent à froid (16°) l'acétate de cellulose. Les limites inférieures de concentration sont :

| | | Densité | Indice |
|---|---|---|---|
| | | — | — |
| Magnésium | à 75 o/o de la saturation . . | 1,34 | |
| Cuivre | à 95 » » . . | 1,54 | |
| Cadmium | à 60 » » . . | | 1,376 |
| Calcium | à 90 » » . . | | 1,407 |
| Zinc | à 90 » » . . | | 1,393 |
| Cobalt | à 90 » » . . | | 1,391 |
| Manganèse | à 75 » » | | |

On peut ajouter 10 à 15 o/o d'eau en plus à 30°.

A 100°, le pouvoir solvant s'étend encore et les limites sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Magnésium . . . | 65 o/o saturé | Calcium . . . | 55 o/o saturé |
| Cuivre . . . . | 70 » » | Zinc . . . . | 60 » » |
| Cadmium . . . | 40 » » | Cobalt . . . | 70 » » |

A cette température, l'acétate se dégrade partiellement avec diminution de viscosité.

Cette hydrolyse est particulièrement forte avec les perchlorates de cuivre et d'uranyle très acides.

Par contre, si la solution est bien neutre, la dégradation est pratiquement nulle : avec le perchlorate de magnésium la durée d'écoulement à 25° au travers d'un capillaire, immédiatement après dissolution était de 295 secondes et 297 secondes après 4 heures à 100°.

Cette résistance a déjà été notée par Dobry (4) mais il est prudent de ne pas dépasser 70°.

Les solutions faites à 100° en présence d'eau se gélifient par refroidissement et cela de façon indéfiniment réversible, le mélange se comportant comme un gel de gélatine. Les solutions faites sans eau semblent aussi se gélifier à froid, surtout aux fortes concentrations.

Des mesures sont en cours pour savoir s'il s'agit d'un gel ou d'une solution.

La limite de solubilité dépend fort peu de la proportion de l'acétate au solvant; pour les mesures qui précèdent, 5 g. d'acétate étaient mis en présence de 100 cm³ de solvant.

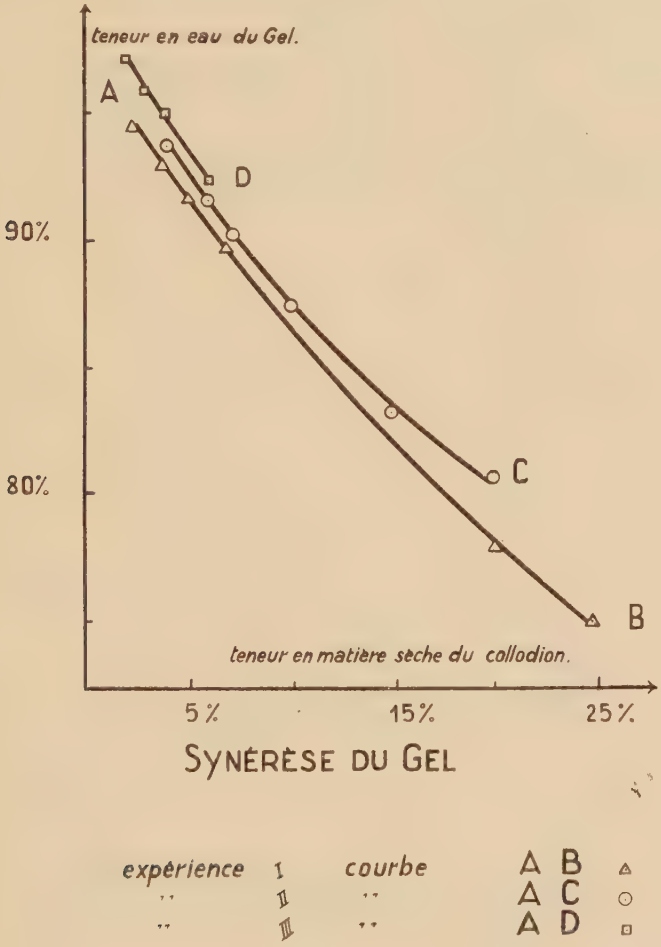



Fig. 1.

Il résulte qu'aucun des sels essayés n'est supérieur au sel de magnésium.

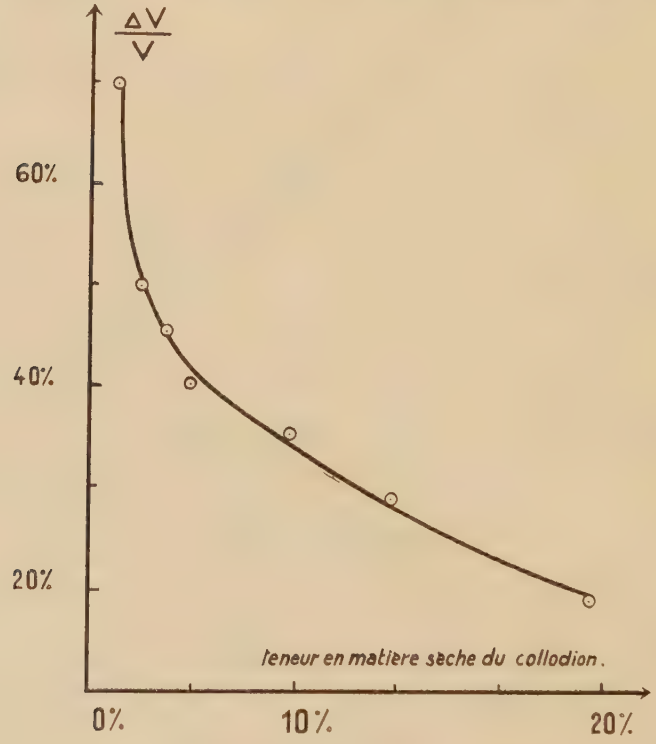
*Collodion.* — Bien que le véritable collodion soit une solution de nitrocellulose dans un mélange d'éther et d'alcool, j'appellerai pour

abréger « collodion » la solution d'acétate de cellulose dans le perchlorate de magnésium.

Le collodion d'acétate de cellulose se coagule immédiatement au contact de l'eau froide, coagulation qui gagne en profondeur à mesure que le perchlorate diffuse, les dernières traces de perchlorate étant éliminées par lavage prolongé.

La teneur en cendre de l'acétate, riche en fer, est de l'ordre de 0,1 à 0,2 o/o ; ce gel est comparable par sa pureté à la gélatine déminéralisée.

B. — Teneur du gel en matière sèche. — L'élément caractéristique d'un gel est sa teneur en matière sèche qui varie en changeant la concentration de l'acétate dans le collodion. Au-dessous de 1,5 o/o,




VARIATION RELATIVE DU VOLUME DU GEL

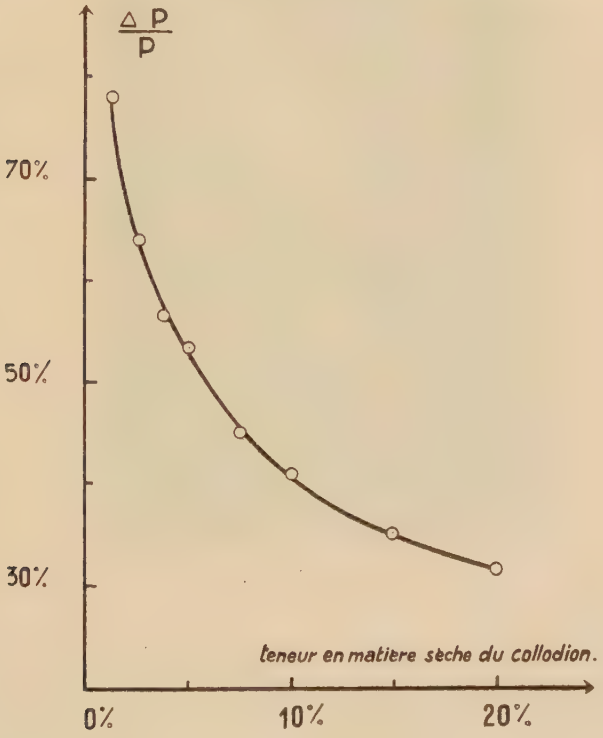
*en fonction de la teneur en matière sèche.*

Fig. 2.

le gel se forme mal ; au-dessus de 20 o/o, le collodion devient visqueux et difficile à rendre homogène.

Le gel ne contient pas la même proportion d'acétate que le collodion qui l'a formé. La figure 1 donne le rapport des deux concentrations pour trois collodions. On peut, par ce procédé, obtenir des gels contenant 3 à 25 o/o de matière sèche. L'examen de cette figure montre que le collodion diminue de volume en se gélifiant. Il se produit une synérèse d'autant plus forte que le collodion est plus dilué en acétate. La figure 2 donne la relation entre la perte de volume et la concentration du collodion. La figure 3, celle entre la perte en poids et la concentration du collodion.

Au moment où le collodion qui a une pression osmotique très




VARIATION RELATIVE DU POIDS DU GEL

*en fonction de la teneur en matière sèche*

Fig. 3.

forte vient au contact de l'eau, la solution intérieure encore fluide est séparée de l'eau par une membrane. Il est curieux que dans ces conditions aucune endosmose ne se manifeste, mais qu'il y ait contraction.

C. — Obtention de cylindre de gel. — Bien que la forme sphérique assure la plus grande régularité dans les expériences de diffu-

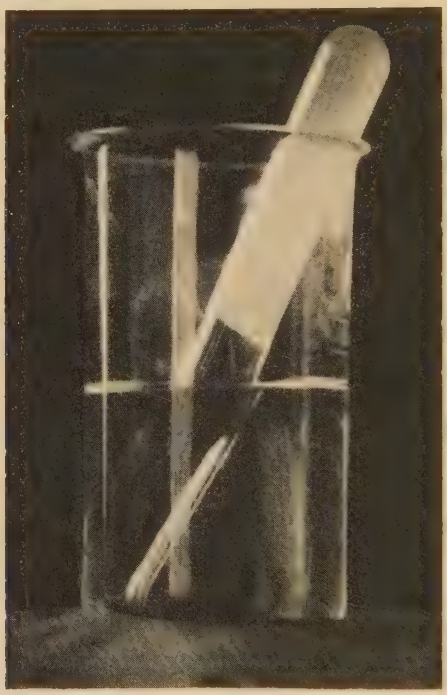


Fig. 4. — Obtention de cylindre de gel.

sion, en raison des difficultés expérimentales, je me suis contentée de cylindre à section circulaire dont la longueur soit grande par rapport au diamètre, l'effet perturbateur des arêtes devenant faible.

Pour obtenir les cylindres, on verse le collodion chaud (30° à 70° suivant la teneur en matière sèche) dans des tubes à essais ; dès qu'il est froid, on finit de remplir avec l'eau et on retourne sur un vase à précipiter (voir fig. 4). Le perchlorate s'élimine par diffusion et la coagulation gagne le fond du tube.

Pour des concentrations inférieures à 10 0/0 on obtient des cylindres réguliers ; mais aux plus fortes concentrations, les forces élasti-

ques mises en jeu dans la transformation sont plus grandes. On observe alors sur la périphérie des cylindres de petites crevasses qui les rendent inutilisables. Cet accident ne s'est plus produit en laissant dialyser très lentement.

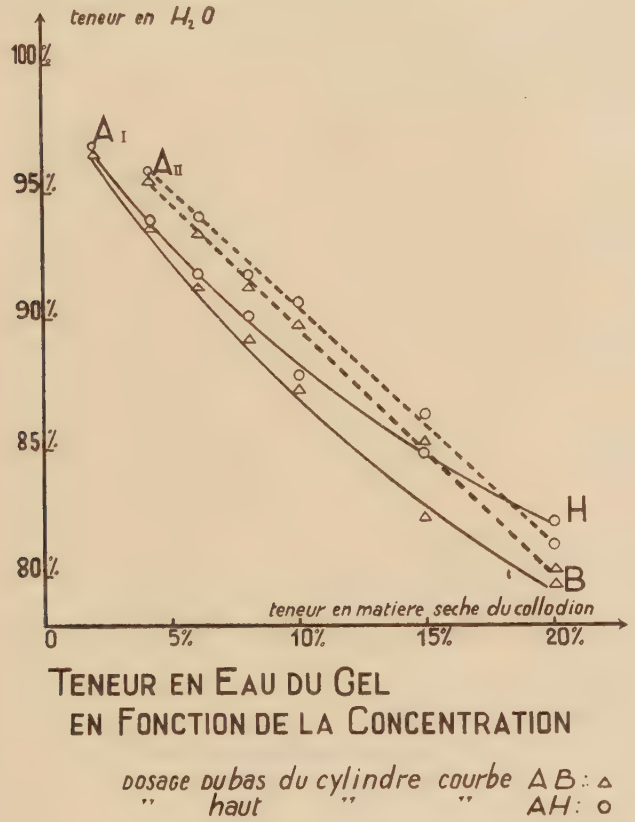



Fig. 5.

Les conditions de coagulation sont très différentes à la surface (coagulation instantanée) et au fond du tube à essais (coagulation lente). J'ai dosé à cet effet la matière sèche en évaporant à l'étuve jusqu'à 120° deux tranches découpées aux deux bouts du cylindre dont la concentration varie de 2 à 20 o/o (fig. 5). La coagulation lente donne toujours une synérèse plus forte, mais la différence dans la teneur en matière sèche reste faible. Les cylindres ainsi obtenus, débités en morceaux de 3 cm. environ, peuvent être regardés comme

suffisamment homogènes au moins en ce qui concerne leurs propriétés diffusantes.

D. — Stabilité des gels. — Les gels d'acétate présentent, du moins à la température ordinaire, une stabilité remarquable et inespérée, stabilité qui devait être assurée pour que les expériences de diffusion par exemple soient possibles.

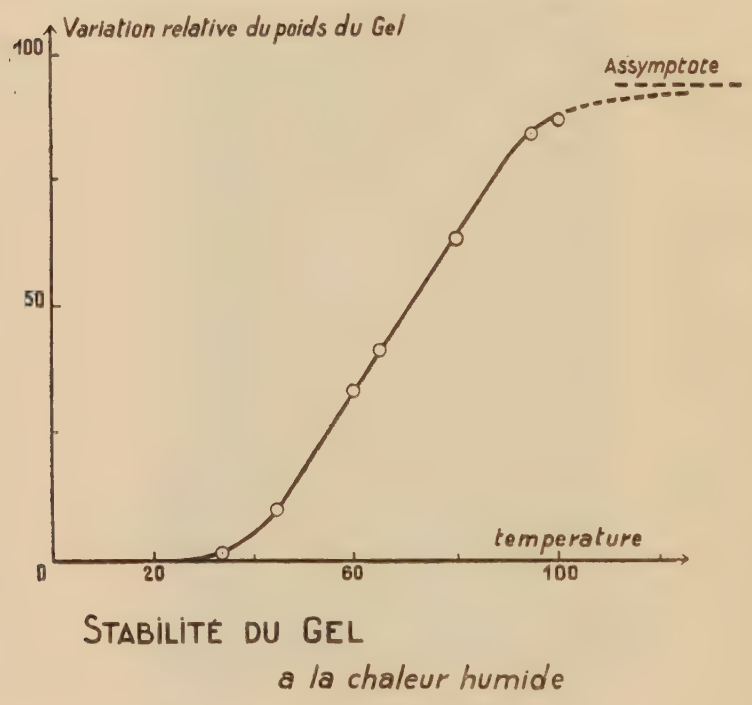



Fig. 6.

a) *Résistance du gel à la chaleur.* — La température du laboratoire a varié de 10° à 30°. J'ai toutefois cherché l'action de températures plus élevées en maintenant pendant un temps déterminé des morceaux de gel dans l'eau à des températures croissantes jusqu'à 100°. La courbe (fig. 6) donne les résultats obtenus avec un gel à 8 o/o de matière sèche.

Pratiquement nulle à 25°, au bout d'une heure la perte en poids commence à être sensible (10 o/o) à 30° ; à 100°, la déshydratation est très avancée, le gel perdant 85 o/o de son poids contient moins d'eau que d'acétate. Cette déshydratation au-dessus de 40° dépend

peu de la durée de chauffage. A 60° perte en poids de 37 o/o au bout d'une heure et seulement 41,5 o/o après 6 heures. A 65° perte en poids de 38,7 o/o au bout de 3 heures et 39,4 o/o au bout de 5 heures.

Il était naturel de penser que la chaleur ne faisait qu'accélérer un phénomène normal de synérèse; au contraire, il semble s'établir à chaque température un état d'équilibre difficile à comprendre puisque l'acétate de cellulose est à toute température insensible à l'action de l'eau et, puisque d'autre part, le gel, contracté à chaud, ne reprend pas son volume à froid comme il devrait le faire en cas d'équilibre vrai. Ce curieux phénomène fait l'objet d'un travail en cours.

b) *Résistance du gel aux solutions étendues.* — Un morceau de gel à 3 o/o pesant 3,83 g. soumis successivement à l'action de solutions étendues ($d = 1{,}043$) de bromure de potassium, de sulfate de cuivre, d'acide oxalique, avec un lavage complet chaque fois, pesait à la fin 3,81 g.

Le gel égoutté sur papier-filtre est pesé en flacon bouché mais on ne peut garantir que la quantité d'eau adhérente est toujours la même à 0,01 g. près.

Un autre morceau de gel à 4 o/o pesant 6,20 g. pesait après passage dans 15 substances différentes voisines de la neutralité 6,17 g. en notant cependant que son poids avait varié au cours de l'expérience qui a duré 4 mois entre 6,31 et 6,17 g.

On est donc en droit de dire que deux expériences successives sont parfaitement comparables mais cette invariabilité du poids ne se conserve pas si la réaction de la solution diffère beaucoup de la neutralité d'où la nécessité d'étudier la résistance du gel pour des variations étendues du *p*H.

c) *Résistance à la réaction acide ou alcaline.* — Nous avions déjà signalé l'action hydrolysante des acides sur l'acétate de cellulose; cette attaque, négligeable tant que la valeur du *p*H est supérieure à 0, devient rapide aux *p*H supérieurs.

Le temps après lequel la perte de poids est 1 o/o à la température de 20° est :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 48 heures | dans | dans une solution | N de HCl |
| 4 » | » | » | 2N » |
| 1/2 heure | » | » | 3N » |

la stabilité est moindre en *p*H alcalin (ne dépassant pas *p*H 10).

En résumé, la zone d'utilisation du gel pendant un temps illimité est : $0 \leqq p\text{H} \leqq 9$

pendant 1/2 heure : $3 \leqq p\text{H} \leqq 10$.

d) *Résistance du gel à quelques produits organiques.* — En examinant l'action sur le gel de diverses substances organiques, j'ai

observé que le tannin et la résorcine avaient une influence particulièrement forte. Ne pouvant étendre indéfiniment l'étude des fonctions chimiques, je me suis bornée principalement à celles qui étaient connues comme actives vis-à-vis de l'acétate à l'état solide.

1) *Acide lactique.* — Il est pratiquement sans action à l'état dilué mais dans l'acide à 30 o/o, le gel perd 10 o/o de son poids en 4 jours et se dissout en 6 mois.

2) *Acide monochloracétique.* — Solution de densité 1,036, 11 o/o de perte de poids en 2 jours. Le gel se contracte, devient friable et perd 1/3 de son poids par attaque chimique.

3) *Alcool éthylique.* — Diminution de volume de 30 o/o dans l'alcool pur.

4) *Résorcine.* — Solution de densité 1,036. Déshydratation très énergique, perte de 92 o/o en poids en 24 heures ; chiffre minimum car une partie de la résorcine est fixée.

5) *Hydroquinone.* — Solution de densité 1,013, action comparable à celle de la résorcine, mais moins brutale.

6) *Pyrogallol.* — Densité 1,026, perte en poids de 57 o o en 6 mois due à une action déshydratante paraissant aboutir à un équilibre avec fixation de quelques milligrammes de pyrogallol par tannage.

7) *Phénol.* — Action déshydratante (11 o/o en 4 jours, 39 o o en 6 mois).

8) *Hydrate de chloral.* — Déshydratation lente se poursuivant au delà de 6 mois (perte 30 o/o).

9) *Eugénol.* — Plastifiant de l'acétate de cellulose, ce corps est insoluble dans l'eau. J'ai dû le faire agir en solution dans l'acétate d'amyle, dans un gel imprégné d'acétate d'amyle. Aucune action sensible.

10) *Acétamide.* — C'est aussi un plastifiant de l'acétate. En solution aqueuse de densité 1,010 elle a une action déshydratante très faible. Le gel devient dur sans fixer une quantité sensible d'acétamide.

Bien que peu nombreux, ces faits permettent une conclusion nette. On aurait pu penser que les solvants ou plastifiants de l'acétate de cellulose se fixeraient sur la substance solide du gel. Au contraire, la fixation a toujours été insignifiante (sauf pour le tannin). C'est la déshydratation qui est la règle. Il semble que la meilleure interprétation de ce fait est la synérèse qui serait favorisée. On serait tenté de dire que les éléments du gel sont rendus plus mobiles par la présence du corps actif.

## III. — DIFFUSION DANS LES GELS

Un intérêt particulier s'attachait à l'étude de la diffusion dans les gels déjà étudiés avec la gélatine et l'agar. La matière sèche du gel est pratiquement sans influence sur les petites molécules ; elle retarde la diffusion des grosses molécules et supprime celle des macromolécules. Si cette action se produit toujours et se montre régulière, une mesure de coefficient de diffusion dans un gel pourra en même temps servir de détermination du poids moléculaire.

L'acétate de cellulose est en tous cas, pour des mesures de ce genre, très supérieur à la gélose et à la gélatine en raison de son indifférence chimique. Il n'entre pas en réaction avec les solutions étudiées et le gel qu'il forme a une structure indépendante de la nature de ces solutions, dans des limites très larges.

Le premier problème à résoudre était d'étendre au gel d'acétate de cellulose les résultats obtenus avec la gélatine. Nous nous sommes bornés à des expériences comparatives.

Les questions étudiées sont les suivantes :

1° Influence de la concentration du gel en matière solide sur la diffusion d'un même sel?

2° Influence, pour un gel donné, de la concentration d'un sel sur son coefficient de diffusion ?

3° Rapportés à des conditions semblabes, les coefficients de diffusion dans le gel sont-ils proportionnels aux coefficients de diffusion dans l'eau pure ?

4° Les coefficients de diffusion dans le gel d'une substance sont-ils caractéristiques de cette substance ou dépendent-ils en plus de la réaction acide ou alcaline du milieu ?

A. — Principe de la méthode. — Un cylindre de gel, imbibé d'eau pure et lesté au besoin de platine, est suspendu au sein de la solution par un fil de platine. Son poids apparent est mesuré à chaque moment par une balance de torsion (fig. 7).

Il est plongé au fond de la solution et abandonne l'eau qui remonte à la surface : la variation du titre au voisinage du gel est insignifiante, la poussée sur le gel est donc constante. En traçant la courbe du poids apparent du gel en fonction du temps, on peut suivre la marche de la diffusion. Il y a une perturbation à l'origine, mais on détermine par le calcul le poids apparent au temps $t = 0$ en connaissant la densité de la solution et le volume du gel, volume obtenu par différence entre son poids dans l'air et son poids dans l'eau.

La sensibilité des balances à ressort employées est 1/2 mg. Les

cylindres de gel étant suspendus par un fil de platine de 1/10 de millimètre environ, l'attraction capillaire est à peu près 2 mg. et ses variations sont négligeables. La couche de liquide ascendante (dans le cas du gel gonflé d'eau plongeant dans une solution saline) a un mouvement lent si les solutions sont de densité voisine. Le gradient de vitesse au contact du gel étant au plus de l'ordre du centimètre

Fig. 7. — Balance de torsion.

par seconde, d'autre part le cylindre ayant 14 mm. de diamètre et 50 mm. de longueur, sa surface est d'environ 20 $cm^2$ et la force d'entraînement de l'ordre de 1,2 mg., puisque le coefficient de viscosité de l'eau est 0,01 à la température ordinaire.

En résumé, la méthode comparative employée ne comporte pas de causes d'erreur plus graves que celles des autres méthodes. Cette méthode comparative a l'avantage d'une grande rapidité puisque l'équilibre est réalisé en 12 heures avec les substances salines, cette rapidité provenant de ce que le rapport de la surface diffusante au volume est très grand.

B. — Marche de la diffusion. — La figure 8 représente la variation du poids apparent en fonction du temps pour un morceau de gel de 6 cm. de longueur et 14 mm. de diamètre. La courbe régulière admet une asymptote horizontale. Le poids apparent est dans une solution de KBr à 22°.

| | |
|---|---|
| A l'origine . . . . . | 2 mg. |
| Après 1 heure . . . . . | 204 » |
| » 2 » . . . . . | 254 » |
| » 3 » . . . . . | 277 » |
| » 12 » . . . . . | 293 » |
| » 24 » . . . . . | 293 » |

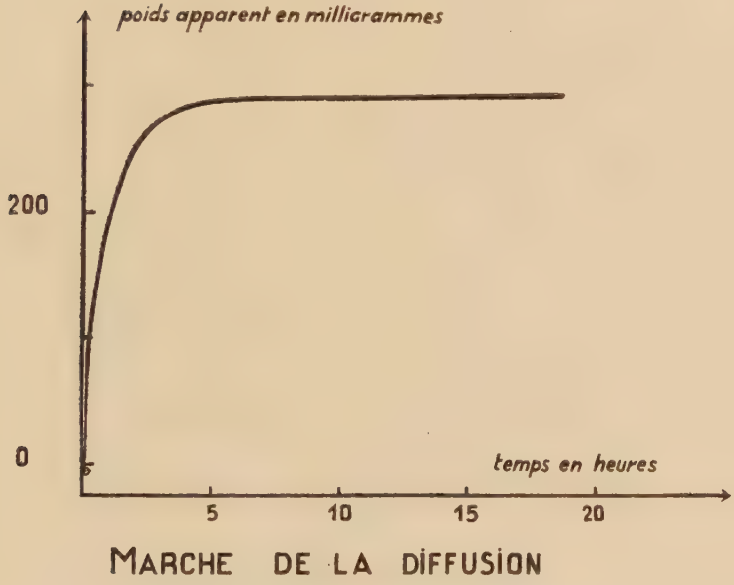



Fig. 8.

L'équilibre final est très bien déterminé. Dans une autre expérience sur le nitrate de sodium, le poids apparent s'est maintenu à 1 mg. près pendant 5 jours.

On peut déterminer, à moins d'une demi-minute, le temps mis par le gel à atteindre la moitié de l'équilibre ; les chiffres de l'expérience précédente donnent (fig. 9) :

| | |
|---|---|
| Après 20 minutes . . . . . | 128 mg. |
| » 25 » . . . . . | 141 » |
| » 30 » . . . . . | 156 » |
| » 35 » . . . . . | 166 » |

la variation totale étant de 295 mg., la moitié est 147,5, le graphique donne 27 minutes.

L'inverse de ce nombre est en rapport direct avec le coefficient de diffusion et peut être pris comme mesure de la vitesse de diffusion. Ceci exige que toutes les mesures soient faites sur le même morceau de gel ou sur des cylindres de même dimension. Pour pouvoir comparer les mesures faites sur des cylindres de dimensions différentes, il faudrait établir la théorie mathématique du phénomène, ce qui a été fait dans le cas d'un cylindre indéfini, mais elle serait

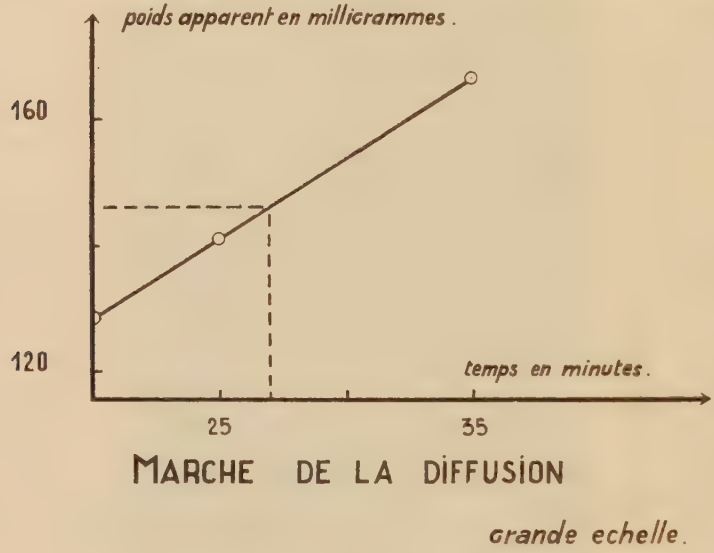



Fig. 9.

inabordable pour un cylindre limité à une petite longueur par rapport à son diamètre.

Pour la presque totalité des substances que j'ai étudiées, la durée de transformation moitié était de l'ordre de l'heure et l'équilibre final était atteint en moins de 5 heures ; ensuite, les variations très faibles ne nécessitent plus la présence de l'opérateur et au besoin le point final pourrait être calculé.

La courbe donnant la variation dans le temps du poids apparent à asymptote horizontale n'est pas (fig. 10) une véritable exponentielle.

*Reproduction des mesures.* — Bien que certaines expériences présentent des irrégularités (dues surtout aux variations brusques de température, observées en laboratoire) en général les mesures faites dans les mêmes conditions sont bien reproductibles.

La figure 11 est relative à deux expériences faites successivement dans les mêmes conditions. Le poids apparent a été suivi dans une solution de KBr de densité 1,042 à 13°. Entre ces deux expériences le gel a été soigneusement lavé à l'eau bouillie (dégazéifiée). Les

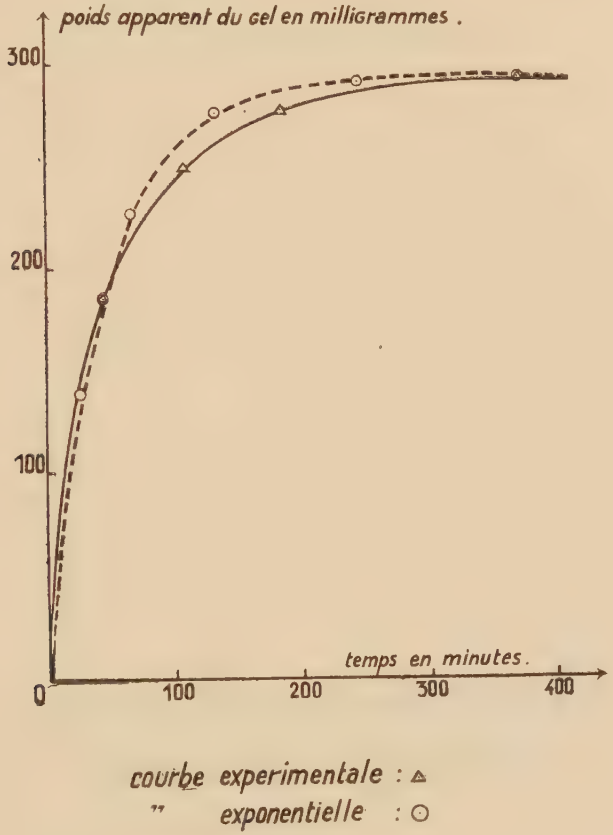



Fig. 10.

deux courbes coïncident remarquablement donnant le même nombre (32 minutes) pour la durée moitié.

La figure 12 est relative à deux expériences identiques séparées par un intervalle d'un mois pendant lequel le gel a servi à des expériences sur 7 corps différents (lactose, NaCl, urée, glycérine, amidon, NaCl, $CrCl_3$).

La deuxième courbe, plus aplatie au départ, vient rejoindre l'autre

après 20 minutes, puis elles coïncident. Les chiffres donnant la durée moitié ne sont plus aussi concordants (32 et 35 minutes), mais dans ce cas la variation de température a été notable (3° à 4°).

Ces inconvénients ne se sont plus produits lorsque j'ai pu disposer d'une chambre à température constante réglée à 20° (à 1° près).

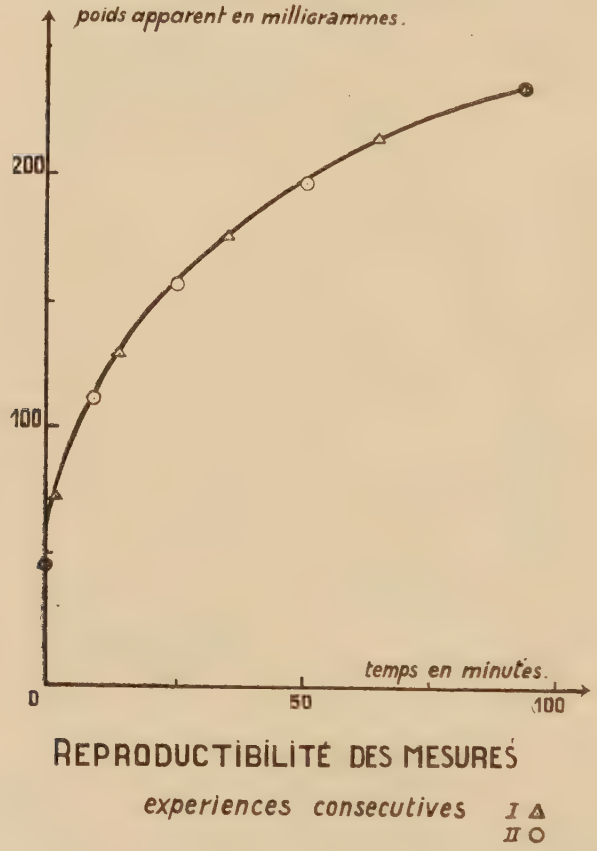



Fig. 11.

C. — Réversibilité de la diffusion. — Les balances à ressort ne permettant pas de faire varier la concentration de la solution, les limites pratiques de la densité des solutions sont 1,02 et 1,05. Au-dessous on perd en sensibilité, au-dessus les variations de poids sont trop considérables, la charge maxima des balances étant de 0,5 g.

Après une première expérience faite en immergeant le gel imbibé

d'eau dans la solution salée, on fait l'opération inverse consistant à plonger le même morceau de gel, convenablement imbibé de la même solution, dans l'eau pure. Si le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, on doit obtenir exactement la même

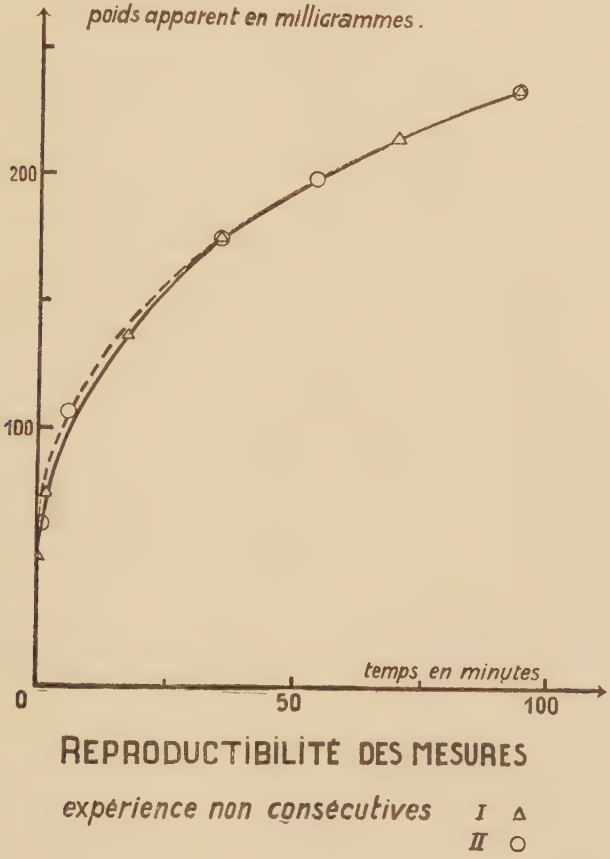



Fig. 12.

courbe de poids apparent, simplement renversée, en particulier, le temps nécessaire pour la demi-transformation doit être le même.

L'expérience montre qu'il n'est pas le même, bien que la différence ne soit pas grande.

Le tableau ci-après est relatif à quelques mesures prises parmi beaucoup d'autres.

| Corps employé | Concentration du gel en acétate | Température | Temps de demi-transformation en minutes : Solution saline | Temps de demi-transformation en minutes : $H_2O$ | Différence |
|---|---|---|---|---|---|
| KBr . . . . . | 7 o/o | 19° | 19,5 | 18,8 | — 1 |
| KBr . . . . . | 6 » | 19 | 23,5 | 19 | — 4,5 |
| $CuSo_4$. . . . . | 3 » | 17,5 | 56 | 50 | — 6 |
| Tartrate K . . . . | 4 » | 17,5 | 45 | 41 | — 4 |
| $SO_4Na_2$ *p*H : 7,4 . . | 7 » | 18 | 55 | 50 | — 5 |
| $SO_4Na_2$ *p*H : 3,6 . . | 7 » | 18 | 82 | 75 | — 7 |
| NaCl . . . . . | 8 » | 20 | 51 | 47 | — 4 |
| NaCl . . . . . | 14 » | 18 | 56 | 56 | 0 |
| NaCl . . . . . | 2 » | 18 | 41 | 34 | — 7 |
| Amidon soluble . . | 4 » | 9 | 327 | 278 | — 49 |
| Dextrine . . . . | 4 » | 15 | 210 | 193 | — 17 |

D. — Diffusion inverse. — La diffusion inverse (gel salin dans l'eau) est en général plus rapide que la diffusion directe (gel aqueux dans liquide salin), la différence étant en moyenne de 10 o/o, bien supérieure aux erreurs possibles de mesures.

J'ai mentionné plus haut que si la diffusion était indépendante de la concentration, les deux courbes de diffusion directe et inverse devraient être symétriques. En juxtaposant l'une avec l'inverse de l'autre, on pourra avoir, en cas de discordance, la partie de la courbe qui en est la plus modifiée.

Sur la figure 13, relative à un gel contenant 2,5 o/o d'acétate, dans une solution de NaCl de densité 1,043 à 18°, il semble que la discordance porte surtout sur la période initiale, ensuite les deux courbes gardent la même allure.

A conditions expérimentales égales, le sel sort plus vite du gel qu'il n'y entre. La différence entre les deux cas est que dans la diffusion directe (gel aqueux dans la solution) c'est à la périphérie du gel que la concentration est grande, de telle sorte que l'on observe surtout la diffusion en solution concentrée ; tandis que dans la diffusion inverse, la partie concentrée ne forme qu'un noyau au centre du gel, la marche du phénomène étant réglée surtout par la diffusion dans la solution diluée qui occupe la plus grande partie du gel.

E. — Influence de la proportion de matière sèche dans le gel. — Un caractère curieux de la diffusion dans les gels est que la vitesse de diffusion d'un sel, ou d'une petite molécule, ne semble pas fortement ralentie par la matière sèche du gel. Une anomalie du même genre se présente pour la conductibilité électrique du gel qui est la

même que celle d'un liquide de même teneur en électrolyte. Il semblerait cependant que la substance solide du gel doive, même en petite quantité, opposer une résistance notable tant à la diffusion qu'au passage du courant, puisqu'elle crée dans la masse des

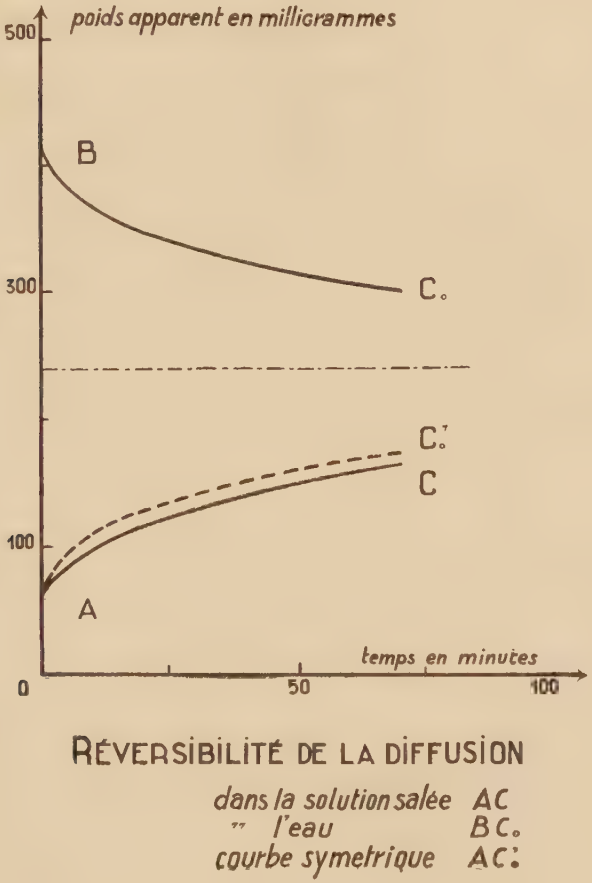



Fig. 13.

obstacles infranchissables même sous une épaisseur très faible.

La méthode utilisée permet de comparer la diffusion dans les cylindres de gel de même dimension contenant des quantités variables de matières solides.

Les mesures ont été faites avec des cylindres de gel de même diamètre ($d = 15{,}5 \pm 0{,}05$ mm.).

Pour une solution de NaCl les résultats sont les suivants :

| Matière sèche | Temps de demi-transformation | |
|---|---|---|
| | Gel aqueux dans solution | Gel salin dans $H_2O$ |
| 2,5 o/o | 43 minutes | 36,5 minutes |
| 4,5 » | 43,5 » | 38 » |
| 6,6 » | 46,5 » | 42 » |
| 9,1 » | 51 » | 48 » |
| 14 » | 63 » | 59 » |
| 17,2 » | 72,5 » | 73 » |

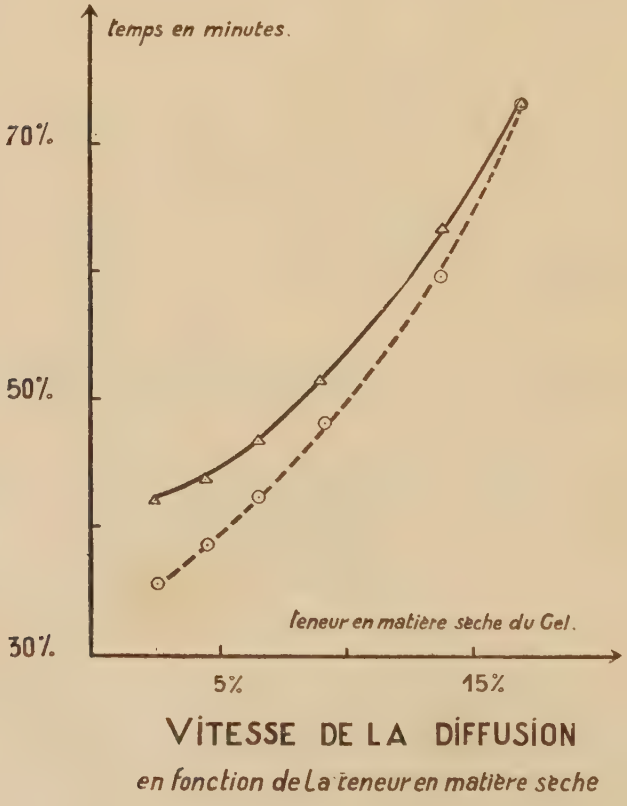



Fig. 14

Pour obtenir ces nombres comparables entre eux, une petite correction de température a été faite en tenant compte que la vitesse de diffusion est inversement proportionnelle à la viscosité.

La figure 14 montre qu'à mesure que le gel est plus concentré, la vitesse diminue, ce résultat pouvant être prévu qualitativement puisque pour un gel à 100 o/o, ne contenant plus d'eau, la diffusion ne se produit plus.

On pourrait penser que la différence des vitesses de diffusion, pour les divers gels, est due au fait que, le gel étant de moins en moins riche en eau, la surface réellement disponible pour la diffusion diminue aussi. Mais ici cette explication ne peut être admise puisque nous évaluons les vitesses de diffusion non par les quantités absolues de substance diffusée, mais par le temps après lequel la diffusion est à moitié faite, temps ne dépendant que de la dimension géométrique du morceau de gel et non de sa teneur en eau. Il faut donc invoquer un autre phénomène d'importance croissante à mesure que le gel se concentre. Deux explications sont plausibles : la première consiste à admettre la présence d'une quantité croissante d'eau liée ; la seconde à admettre un ralentissement mécanique de la diffusion dans les pores très fins, mais la simple mesure de la vitesse de diffusion ne permet pas de choisir entre ces deux théories qui aboutissent au même point expérimental.

F. — Influence de la réaction du liquide sur la vitesse de diffusion. — Des expériences antérieures faites par N. Choucroun (5) sur un des gels de gélatine et par Krynakowski (6) par diffusion de $CaCl_2$ au travers d'une membrane de collodion, il résulte que la diffusion d'un électrolyte peut être influencée par la réaction du milieu. N. Chouchroun attribue le phénomène à une inégale vitesse des ions positifs et négatifs.

J'ai voulu savoir si la diffusion d'un sel neutre (sulfate de sodium) dans un gel d'acétate de cellulose dépend des *p*H de la solution; *p*H que j'ai fait varier par addition de quantités convenables d'acide chlorhydrique ou de soude. Après m'être assurée que le gel ne subissait aucune transformation irréversible (il résiste comme nous l'avons vu aux *p*H compris entre o et 9) après passage dans des solutions à *p*H 7,4-2,0 puis retour à 7,4, le temps de demi-diffusion initial et final étant 55,5 et 56 minutes, et le poids du gel gonflé d'eau 2,818 g. et 2,809 g. J'ai effectué deux séries de mesures, T étant le temps en minutes après lequel la diffusion est à moitié achevée :

*Première série* (2,8 g. de gel).

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *p*H. . | 7,4 | 3,6 | 2 | 7,4 | 0 | 2 | 3,6 | 8 | 9 |
| T . . | 55,5 | 52 | 52 | 56 | 36 | 52 | 53 | 54 | 55 |

*Deuxième série* (4,6 g. de gel).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *p*H . . | 7,4 | 0 | 2 | 3,6 | 8 | 9 | 7,4 |
| T. . . | 84 | 49 | 70 | 79 | 82 | 75 | 80 |

Ces nombres portés sur un graphique (fig. 15) dessinent un minimum aplati aux *p*H 5-6.

*On ne constate aucun accident de la courbe autour de la neutralité*, par contre la vitesse de diffusion augmente pour les solutions

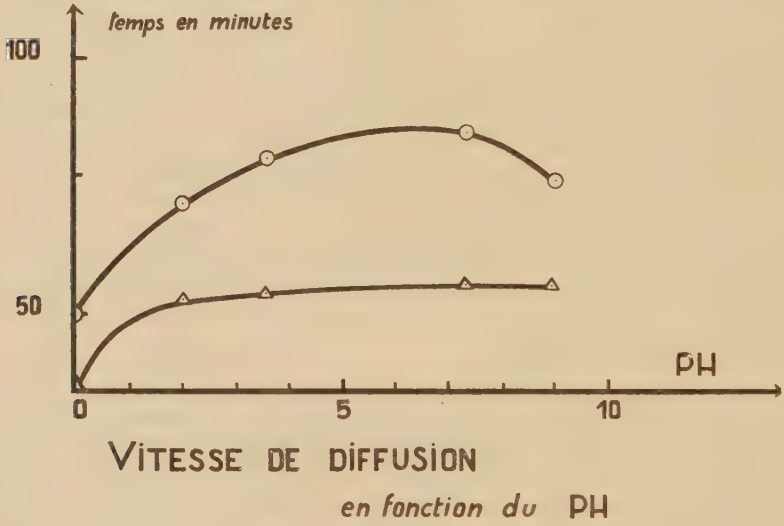



Fig. 15.

nettement acides ou alcalines, car à la diffusion du sulfate de sodium s'ajoute celle de l'acide ou de l'alcali qui diffusent plus rapidement que le sel neutre.

Les durées de demi-diffusion sont pour des solutions prises à des concentrations comparables :

— Acide chlorhydrique M/1 *p*H 0 . . . 13,5 et 22,5 minutes
— $SO_4Na_2$ neutre M/1 *p*H 7,4 . . . . . 56,5 » 82 »
— Soude M/1 *p*H 11. . . . . 50,5

Il est donc confirmé que, en solution très alcaline et surtout acide, on observe une augmentation de la vitesse de diffusion globale. Naturellement cette explication est purement qualitative, la théorie de la diffusion des mélanges d'électrolytes étant très délicate et difficile.

En conclusion, nous pouvons admettre que dans une zone assez large autour du point de neutralité, le *p*H est sans influence sur la diffusion, et par suite, les mesures faites sur les divers sels sont comparables. Ce serait un nouvel avantage du gel d'acétate de cellulose.

G. — Diffusion de très grosses molécules. — La diffusion des molécules dans les gels est d'autant plus lente qu'elles sont plus grosses, et devient insignifiante pour les molécules colloïdales.

Dans le cas d'une molécule relativement grosse (0,1 mm. de diamètre), *ferrocyanure de cuivre*, la pénétration dans le gel est nulle. Pour une molécule plus petite, cas du *rouge Congo* qui traverse les ultrafiltres à pores moyens, la diffusion est très lente. J'ai, de ce fait, dû changer de méthode. Un disque de gel de 1 cm. d'épaisseur est immergé dans la solution, de temps en temps je prélève un cylindre et suis au microscope la pénétration des molécules à l'intérieur du gel, les pointés pouvant être faits à quelques centièmes de millimètre près. Les résultats varient beaucoup avec la teneur en matière sèche du gel. Pour un gel à 6,2 o/o, les profondeurs atteintes sont :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Après | 1 | jour . . . | 0,5 | mm. |
| » | 5 | » . . . | 1,4 | » |
| » | 9 | » . . . | 3,6 | » |
| » | 14 | » . . . | 5,5 | » |
| » | 19 | » . . . | 7,7 | » |

La vitesse paraît sensiblement uniforme, l'acétate se trouve teint très fortement et cela de manière irréversible.

Un autre gel à 15 o/o a donné des chiffres au moins 20 fois plus lents :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Après | 5 | jours . . . | 0,35 | mm. |
| » | 8 | » . . . | 0,42 | » |
| » | 16 | » . . . | 0,45 | » |
| » | 41 | » . . . | 0,66 | » |
| » | 60 | » . . . | 0,87 | » |

Ici la vitesse allant en décroissant est de 1 500 fois plus faible que celle d'une petite molécule.

L'influence de la concentration du gel est telle que la diffusion du rouge Congo permet de reconnaître des différences entre la coagulation lente et la coagulation rapide, dans l'obtention des cylindres et des plaques de gel. Alors qu'une analyse portant sur la matière sèche du gel donne des différences de l'ordre de 2 à 3 o/o sur la teneur en matière sèche, on observe ici des vitesses de diffusion variant du simple au double. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre : ultra-filtration.

## IV. — DÉTERMINATION DU POINT ISOÉLECTRIQUE DU GEL

Nous avons vu antérieurement que la courbe de passage gel solution ne semblait pas jouer un rôle actif dans la diffusion des petites molécules à l'intérieur du gel d'acétate de cellulose. La couche double peut être mise en évidence par électroosmose. Le point isoélectrique est le *p*H pour lequel la couche double s'annule et le mouvement électroosmotique cesse. J'ai constaté que, quel que soit le *p*H entre 0 et 9,5, le mouvement du liquide est toujours dans le même sens et passe seulement par un minimum vers *p*H 6-6,5. Si le point isoélectrique existe, il est extérieur à cette zone de *p*H, et il n'est plus possible de le déceler puisque alors le gel d'acétate est attaqué.

Ce résultat est inattendu : pour la cellulose, d'après Gavoret (7), il est voisin de 2,6 ; la combinaison de la cellulose avec un acide faible comme l'acide acétique aurait dû le déplacer seulement vers les *p*H plus faibles.

Il serait intéressant de savoir si d'autres gels neutres ont la même propriété.

## V. — ÉQUILIBRE DANS LES GELS

Le gel est caractérisé par une grande surface de contact entre la matière solide et le liquide d'imbibition. D'après une relation de Gibbs, on peut s'attendre à une modification de la composition du liquide à cet interface. D'autre part, l'existence probable d'une eau liée que l'on rencontre, en proportion variable, dans tous les gels, exige aussi une différence de composition entre les solutions intérieures et extérieures au gel.

Pour essayer de mettre ces différences en vue dans le gel d'acétate de cellulose, j'ai employé deux méthodes : l'une chimique, l'autre pondérale.

A. — Méthode chimique. — Un morceau de gel, resté assez longtemps dans une solution saline pour que l'équilibre soit atteint, est pesé, ce qui donne la somme du poids de l'eau, de l'acétate et du sel. Le sel, éliminé par diffusion, est dosé ; puis le gel aqueux est desséché à poids constant, donnant le poids d'acétate ; l'eau est connue par différence. On a ainsi la concentration du sel à l'intérieur du gel.

J'ai rapidement constaté que les mesures faites par cette méthode n'étaient pas suffisamment reproductibles. Des expériences poursui-

vies sur une solution de ClNa ont donné comme rapport des concentrations interne et externe :

1,000 1,020 1,0385 1,0365

la moyenne étant 1,0238 et l'erreur moyenne de 1,4 o/o, supérieure dans bien des cas au phénomène à déceler. J'ai dû abandonner cette méthode au profit de la méthode pondérale.

B. — Méthode pondérale directe. — Elle est fondée sur le principe de la balance hydrostatique. La différence des poids apparents observée (0,01 g.) dans l'eau pure et dans la solution saline doit correspondre à la différence de poussée de l'eau et de la solution sur la substance solide du gel. Connaissant le poids de matière sèche du gel : 0,3065 g., sa densité $d = 1{,}37$ (valeur déterminée plus loin) on en déduit son volume : 0,224 cm³. D'autre part, la différence de densité entre la solution saline et l'eau étant 0,042, on obtient pour la différence de poids apparent calculée : 0,0091 g. La différence entre l'expérience et le calcul (0,001 g.) est de même grandeur que l'erreur possible, la balance n'étant sensible qu'au demi-milligramme. Si donc il y a une modification de concentration à l'intérieur du gel, elle est très petite : le gel contenant 0,3 g. de sel, une différence de 1 mg. correspond à une variation de concentration de 1/300.

La méthode pondérale, outre qu'elle écarte toute erreur systématique puisque nous ne nous servons que de chiffres indiquant la différence entre deux mesures faites dans des conditions identiques, donne une précision due au fait que le calcul ne porte que sur la matière sèche du gel. En opérant par différence il n'est pas nécessaire que la densité de la solution ou de la matière sèche du gel soit connue à mieux de 1 o/o près, une erreur de 10 o/o (tout à fait impossible) n'entraînerait qu'une erreur de 0,3 o/o sur le rapport des concentrations.

Ainsi, tout poids apparent, expérimental dans la solution, supérieur au poids calculé, révèle un excès de la concentration intérieure ; mais cette représentation admet que la densité de l'eau et celle de la solution sont les mêmes à l'intérieur et à l'extérieur du gel, ou que la différence entre la densité de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur du gel reste la même quand on remplace l'eau par l'eau salée.

Dans une première série d'expériences, j'ai étudié la variation de la concentration d'une solution de ClNa à l'intérieur du gel, en fonction de sa teneur en matière sèche.

La lettre R représente le rapport $\frac{Pi}{Pe}$ du poids de sel effectivement contenu à l'intérieur du gel à l'équilibre au poids $Pe$ qui y serait contenu si la solution y avait la même concentration qu'à l'extérieur. C est la concentration du gel en matière sèche et $d$ la densité de la solution saline.

| C | $d$ | R - 1 | C | $d$ | R — 1 |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,2 o/o | 1,044 | — 0,016 | 2,5 o/o | 1,041 | — 0,023 |
| 5,8 » | » | — 0,008 | 4,5 » | » | — 0,005 |
| 8,25 » | » | — 0,010 | 6,6 » | » | — 0,002 |
| 12,5 » | » | — 0,027 | 9,1 » | » | — 0,003 |
| 16,8 » | » | — 0,034 | 14 » | » | — 0,029 |
| 19,2 » | » | — 0,044 | 17,2 » | » | — 0,043 |

Ces chiffres sont confirmés par quelques observations isolées :

| C | $d$ | R — 1 |
|---|---|---|
| 2,5 o/o | 1,044 | — 0,003 |
| 4,9 » | » | — 0,010 |
| 4,9 » | » | — 0,014 |

Ces chiffres, tous négatifs, correspondent donc à une absorption négative.

La figure 16 donne les valeurs de (R — 1) en fonction de la concentration du gel, nous trouvons dans les deux séries un minimum autour de la concentration de 6 o/o.

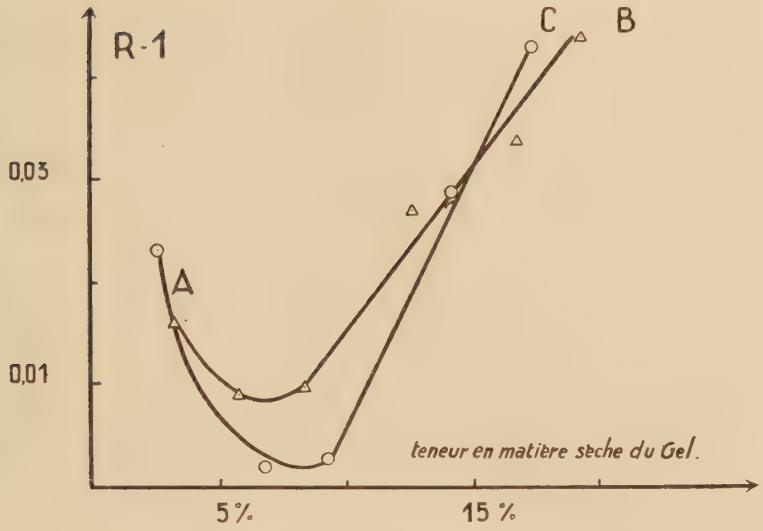
Ceci peut être dû à la superposition de deux phénomènes indépendants : le premier serait une absorption négative d'autant plus forte que le gel est plus concentré ; le second serait prépondérant dans les gels très faibles. Faut-il admettre que la structure de ces gels n'est pas la même ? ou que la proportion d'eau liée est plus grande ? A titre spéculatif on a calculé la proportion d'eau liée nécessaire pour expliquer les chiffres expérimentaux, en supposant qu'il y a une certaine quantité d'eau liée, ne contenant pas de sel, juxtaposée à une solution ayant la même concentration que le liquide extérieur.

Pour (R — 1) : 0,023 et C : 2,5 o/o 94 o/o d'eau liée
(R — 1) : 0,016 et C : 3,2 » 50 » »

en fonction du poids du gel *sec*.

Ces nombres, n'indiquant qu'un ordre de grandeur, seraient plausibles, car un gel de gélatine à 20 o/o fixe 2 g. d'eau liée par gramme de matière sèche.

Des mesures faites à différentes températures montrent que celle-ci est sans influence sur le rapport des concentrations à l'intérieur et à l'extérieur du gel mais que l'erreur absolue sur (R — 1) est de 0,003 à 0,004.




VARIATION DU RAPPORT DE CONCENTRATION

*en fonction de la teneur en matière sèche*

Fig. 16.

Les mesures ont ensuite été étendues à un assez grand nombre de substances, en majorité des sels minéraux, pour essayer de mettre en évidence des actions spécifiques :

| Substances | Densité de la solution | Concentration du gel | Température | (R — 1) |
|---|---|---|---|---|
| Chlorure de Ca . . . . | 1,039 | 2,5 o/o | 13° | — 0,078 |
| Nitrate de K . . . . . | 1,035 | 2,5 » | 12 | — 0,012 |
| » Na . . . . . | 1,035 | 2,5 » | 9 | — 0,014 |
| » Zn . . . . . | 1,026 | 2,5 » | 11 | — 0,037 |
| Sulfate de Zn . . . . . | 1,037 | 2,5 » | 11 | — 0,016 |
| Chlorure chromique. . . | 1,038 | 4,9 » | 12 | — 0,015 |
| Sulfate cuivrique. . . . | 1,043 | 4,9 » | 17 | — 0,037 |
| Bicarbonate de Na . . . | 1,040 | 4,9 » | 14 | — 0,020 |
| Urée . . . . . | 1,047 | 4,9 » | 11 | — 0,001 |
| Glycérine . . . . . | 1,041 | 4,9 » | 12 | — 0,015 |
| Lactose . . . . . | 1,030 | 4,9 » | 12 | — 0,024 |
| Acide tartrique . . . . | 1,037 | 4,9 » | 13 | + 0,003 |
| » oxalique. . . . . | 1,037 | 4,9 » | 17 | — 0,006 |
| Tartrate de K . . . . . | 1,041 | 4,9 » | 17 | + 0,001 |
| Dextrine. . . . . | 1,017 | 4,9 » | 16 | — 0,085 |
| Amidon soluble . . . . | 1,021 | 4,9 » | 10 | — 0,150 |
| Tannin . . . . . | 1,015 | 7,4 » | 17 | + 2,16 |

Pour tous les sels, l'adsorption est encore négative, plus forte pour les métaux divalents (Cu, Zn) sans que l'influence de la valence soit certaine car le chrome trivalent donne une adsorption faible (mais sa solution très acide ne le rend pas comparable).

L'adsorption très faiblement positive se rapporte à l'acide tartrique et au tartrate : la présence des groupes alcool, qui ont une affinité pour l'acétate de cellulose, peut masquer l'eau liée.

Par contre le tannin se fixe sur l'acétate et ne peut être enlevé par diffusion.

Nous observons des faits analogues avec le Rouge Congo.

L'adsorption négative est très forte avec la dextrine et l'amidon soluble ; ce qui est dû à l'imperméabilité du gel aux grosses molécules.

En résumé nous pouvons conclure que pour les sels minéraux et les substances organiques à petites molécules une adsorption négative est la règle en solution étendue, cette adsorption semblant croissante avec la teneur du gel en matières sèches au moins au-dessus d'un certain minimum.

Mais à côté de cette règle générale, il y a des cas exceptionnels attribuables à une affinité particulière de l'acétate de cellulose pour la substance dissoute.

L'expérience de Hatschek (8). — L'eau liée dans un gel est celle qui, sans être combinée chimiquement, n'a plus les propriétés de l'eau prise en masse.

Une de ces différences est révélée par l'expérience de Hatschek, faite d'abord avec un gel de gélatine qui, imprégné d'une solution étendue de chlorure de cobalt, est rose et vire au bleu par dessiccation tout en conservant une certaine quantité d'eau. Cette eau, qui n'a plus les propriétés de l'eau en masse, est l'eau liée : 0,43 à 0,51 g. par gramme de gélatine sèche d'après Hatschek, pour un gel titrant 4 à 5 o/o.

J'ai opéré de façon analogue avec le gel d'acétate, en l'imbibant d'une solution de chlorure de cobalt très diluée (à peine teintée) puis en découpant au microscope des lames d'épaisseur régulière. En desséchant ces lames très lentement on pèse au moment où il ne reste plus qu'un point violet ou mieux, on profite de la propriété qu'a le gel de reprendre une partie de son eau spontanément pour saisir sur la balance même, le moment précis du virage, très sensible.

Les résultats obtenus à partir d'un gel à 6 o/o, montrent que l'eau liée est environ 20 o/o du poids de l'acétate sec, chiffres indépendants de l'épaisseur de la lame. Une expérience avec un autre indicateur que le chlorure de cobalt, tel le chlorure cuivrique, bleu en solution diluée et vert pomme en solution concentrée, permettrait d'éliminer l'influence du réactif, mais dans ce cas le virage n'est plus aussi net.

## VI. — PHÉNOMÈNES D'OSMOSE DANS LES SOLUTIONS CONCENTRÉES

Lorsqu'une membrane poreuse de nature quelconque est intercalée entre l'eau et une solution aqueuse, il se produit un phénomène d'osmose consistant dans un transport de l'eau au travers de la membrane. Ce phénomène n'apparaît que si la dimension des pores est assez petite, 0,4 μ d'après Bartell (9).

On pourrait donc juger, approximativement, s'il n'y a pas d'autre facteur actif, que la dimension des pores d'un gel, par la grandeur de l'osmose qu'il donne. Si l'on immerge un morceau de gel, imbibé d'eau, dans une solution saline en cas d'osmose l'eau contenue à l'intérieur du gel sera aspirée au dehors et le gel se contractera, sinon le volume du gel ne changera pas.

J'ai cherché si cette osmose ne se produirait pas avec le gel d'acétate de cellulose en le comparant avec du gel de gélatine et d'agar-agar, employés dans les mêmes conditions.

La technique se borne à mesurer de façon approximative le volume d'un morceau de gel afin de suivre ses variations.

Les solutions utilisées sont saturées, dans le cas des sels, l'alcool à 96° G/L, la glycérine pure, les temps correspondent aux durées d'immersion, les chiffres aux variations de volume :

| | Acétate | Gélatine | Gélose |
|---|---|---|---|
| Sulfate de cuivre. . . . | 0 24 h. | 1 o/o 24 h. | 0 24 h. |
| » » | 1 o/o 8 j. | 8 » 8 j. | |
| » de sodium . . . | 0 » 24 h. | | 0 24 » |
| » » | 1 » 8 j. | 40 » 8 » | |
| » d'ammonium . . | 1,5 » 2 » | 50 » 8 » | 0 5 » |
| Chlorure de calcium. . . | 0 » 1 » | dissous | 60 o/o 5 » |
| » » | 0 » 8 » | » | 60 » 22 » |
| » de sodium . . . | 0 » 1 » | » | 0 » 5 » |
| » » | 1 » 8 » | » | 0 » 22 » |
| Bromure de potassium . . | 0 » 1 » | » | 0 » 5 » |
| » » | 4 » 4 » | » | 0 » 22 » |
| Nitrate de sodium . . . | 0 » 1 » | » | 37 » 5 » |
| » » | 1 » 8 » | » | ramolli 22 » |
| » de potassium . . | 2 » 1 » | » | 0 » 5 » |
| » » | 50 » 8 » | » | 0 » 22 » |
| Alcool éthylique . . . . | 12 » 2 » | 15 » 1 j. | 12 » 5 » |
| » » | 32 » 8 » | 80 » 8 » | 15 » 22 » |
| Glycérine . . . . . | 0 » 1 » | 30 » 1 » | 50 » 5 » |
| » | 0 » 8 » | 70 » 8 » | 65 » 22 » |

Le gel d'acétate donne beaucoup moins d'osmose que celui de gélatine et à peu près autant que celui de gélose.

En outre, les nitrates de sodium et de potassium ne sont pas équivalents, il faudrait admettre d'autres facteurs actifs spécifiques des corps utilisés ; mais, de toutes façons, le phénomène osmotique restant insignifiant avec la plupart des sels, il faudrait en conclure, d'après Bartell (9), que le diamètre des pores de ce gel est voisin ou supérieur à 0,4 μ, or l'étude de l'ultrafiltration nous prouvera qu'ils sont beaucoup plus petits.

Pour voir si toutefois l'influence du diamètre des pores est prépondérante, j'ai diminué ceux-ci en laissant un morceau de gel se teindre après macération dans une solution aqueuse de rouge Congo. Des expériences refaites parallèlement avec le gel naturel et le gel teint confirment que, dans la grande majorité des cas, la réduction du diamètre des pores a causé une augmentation de l'osmose. Cependant pour la glycérine et l'alcool, l'effet a été nul et inverse dans le cas du tartrate de potassium. Ceci semblerait confirmer qu'au phénomène normal se superposent des actions spécifiques. Les expériences montrent qu'une méthode très simple et nouvelle permet d'atteindre les phénomènes d'osmose qui sont si importants pour les biologistes.

Passage graduel d'un liquide a un autre. — L'action brutale de l'alcool éthylique sur le gel d'acétate de cellulose gonflé d'eau provoque une concentration de 32 o/o qui peut être due : soit à une altération du gel, ce qui n'est pas improbable bien que l'acétate de cellulose à haut poids moléculaire soit insoluble dans l'alcool, soit à une action osmotique. J'ai pensé diminuer considérablement l'effet de cette dernière en passant progressivement de l'eau à l'alcool.

Les expériences faites sensiblement à 19° sont résumées dans le tableau suivant qui donne, en fonction du titre en alcool des solutions, le volume, en millimètres cubes, qu'occupe le gel après 48 heures.

| Teneur en alcool | 0 | 9,8 | 20,1 | 28,7 | 37,4 | 48,5 | 58,1 | 67,9 | 78,3 | 85,0 | 96,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Exp. I. . . | 278 | 276 | 274 | 258 | 238 | 206 | 202 | 194 | 182 | 175 | 170 |
| Exp. II . . | 279 | 276 | 271 | 252 | 236 | 205 | 198 | 189 | 177 | 172 | 169 |
| Exp. III . . | 152 | 149 | 140 | 126 | 112 | 106 | 103 | 96 | 88 | 84 | 82 |

C'est pour un degré moyen que la diminution de volume est la plus rapide :

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Entre 0 et 20 o/o d'alcool . . . | 1,5 o/o | 2,5 o/o | 8 o/o |
| » 30 et 50 » » . . . | 22 » | 17 » | 14 » |
| » 76 et 96 » » . . . | 6 » | 3 » | 5 » |

On sait que c'est aussi pour des concentrations moyennes que les propriétés des mélanges d'eau et d'alcool (densité, indice de réfraction, viscosité) s'écartent le plus de celles que donnerait la règle des mélanges.

La diminution totale des volumes après passage progressif entre l'eau et l'alcool a été en 25 jours :

| | |
|---|---|
| Exp. I. . . . . | 39 o/o |
| Exp. II . . . . . | 40 » |
| Exp. III . . . . . | 46 » |

très supérieure au chiffre 32 o/o obtenu après 8 jours par action brutale : ceci montrerait que l'influence de l'osmose est très faible et que la diminution plus grande de volume dans le cas du passage graduel est due au fait que la durée de l'expérience a été triplée.

Pour achever de préciser la nature des phénomènes, j'ai cherché si la variation de volume était réversible.

Dans ce dernier cas, les variations de volume sont très faibles et semblent passer par un maximum vers 65 o/o en alcool et on retrouve en fin de compte le volume obtenu à la fin du premier cycle. La contraction dans l'alcool est donc attribuable à une altération permanente du gel, analogue à celle que provoque une élévation de température.

## VII. — DIALYSE RAPIDE

Si l'on immerge dans une solution des morceaux de gel imbibés d'eau pure, les éléments diffusibles de la solution vont se diluer dans l'eau du gel.

On peut réaliser ainsi une dialyse sans membrane, le gel est coupé en morceaux, la forme cylindrique, permettant d'avoir 60 o/o de pleins contre 40 o/o de vides, a été adoptée, bien que la sphère eût donné le remplissage maximum, mais il n'eût pas été possible d'obtenir des billes de gel. Les dimensions optima des cylindres sont 8 mm. de diamètre et 10 mm. de longueur, soit un poids de 0,5 g. Plus gros, l'équilibre entre la concentration du produit diffusant à l'intérieur et à l'extérieur du gel est plus long à établir ; plus petit, l'eau retenue par capillarité oblige à une centrifugation.

La dialyse est rapide parce que l'épaisseur moyenne du liquide à dialyser, mis au contact du gel, est de l'ordre du millimètre. Les morceaux de gel ne doivent être utilisés qu'après lavages prolongés, car au début, le gel se débarrasse de toutes ses impuretés. Il peut se conserver indéfiniment en ajoutant un peu de formol pour éviter les moisissures.

*Marche d'une expérience.*

Nous distinguerons trois cas suivant que les constituants intéressants sont : les produits diffusibles, non diffusibles, ou les deux ensemble.

Pour réaliser l'opération, on prépare des éprouvettes identiques contenant des morceaux de gel, bien égoutté, puis on verse la solution dans la première, lorsque l'équilibre est atteint, on vide le liquide dans l'éprouvette suivante et ainsi de suite. La concentration du produit diffusible décroît en progression géométrique dont la raison est le rapport des vides aux pleins (ici 0,43).

A. — Un seul corps diffusible. — En opérant avec une solution de ClNa, nous avons eu les résultats suivants :

| Nombre de passages | Durée de contact | Concentration de la solution |
|---|---|---|
| Origine | | 1,08 N |
| 1 | 120 minutes | 0,45 » |
| 2 | 52 » | 0,205 » |
| 3 | 52 » | 0,087 » |
| 4 | 52 » | 0,033 » |
| 5 | 52 » | 0,015 » |

J'ai repris l'expérience en maintenant le contact entre le gel et la solution de moins en moins longtemps, afin d'en déterminer les conditions optima. Les résultats sont donnés par la figure 17.

Chaque opération est d'autant plus efficace qu'elle est plus prolongée en pratique, pour des corps ayant un coefficient de diffusion voisin de celui de ClNa, on emploiera des morceaux de gel de 0,5 g. avec une durée de contact de 15 minutes et on éliminera 96 o/o du produit diffusible en 2 heures environ.

Pour contrôler ces résultats, j'ai fait la même opération en sens inverse : un gel imbibé d'eau salée est débarrassé du sel par lavages successifs. La concentration du ClNa dans le gel a varié de 1,08 M à 0,028 M après 6 opérations.

Il n'y a pas rétention du sel par le gel.

B. — Plusieurs corps diffusibles. — On peut espérer faire une séparation si les coefficients de diffusion sont inégaux.

Une première séparation a porté sur le mélange chlorure de sodium-glucose, substances dont les coefficients de diffusion varient dans le rapport de 1 à 3.

En laissant en contact 15 minutes la solution initiale avec 5 gels successifs, j'ai trouvé qu'ils avaient absorbé 93 o/o de ClNa et seulement 7 o/o de glucose.

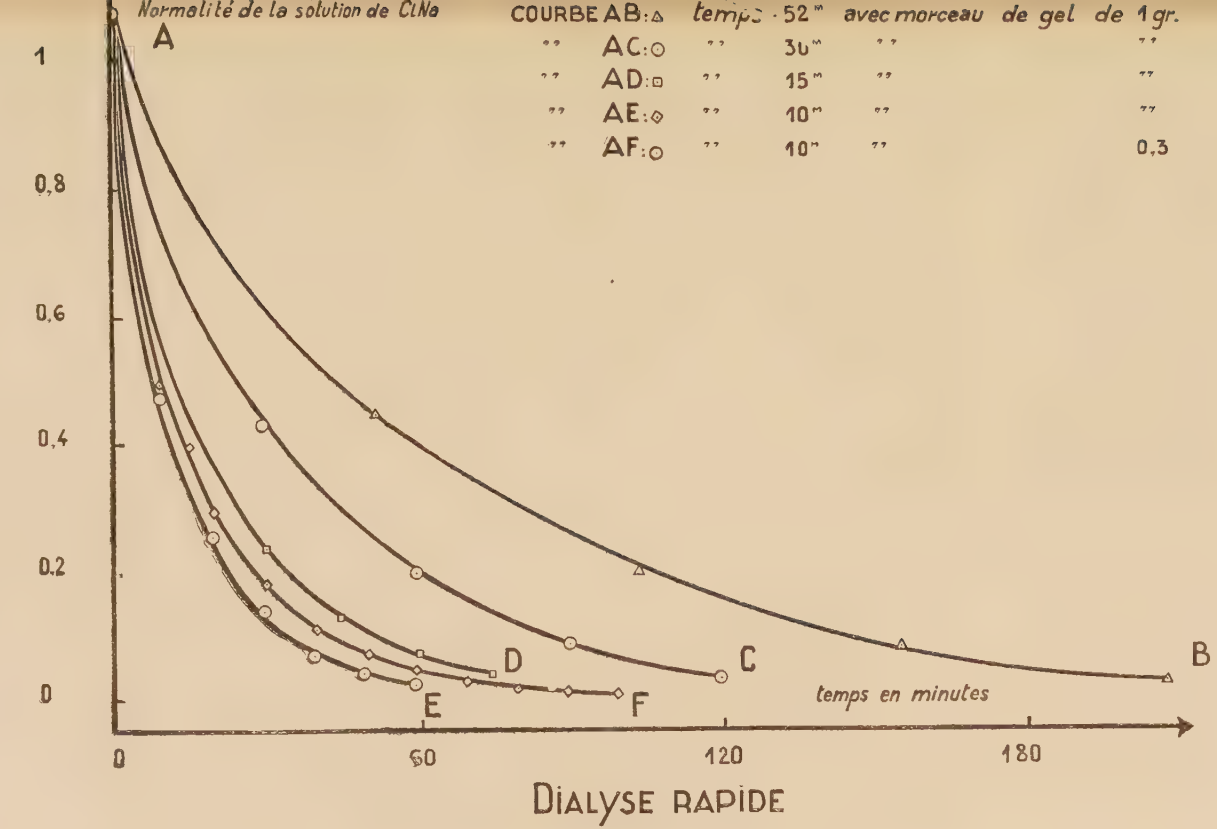

Normalité de la solution de ClNa
COURBE AB: △ temps : 52 m avec morceau de gel de 1 gr.
" AC: ○ " 30 m " "
" AD: □ " 15 m " "
" AE: ◇ " 10 m " "
" AF: ○ " 10 m " 0,3
A
B
C
D
E
F
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
60
120
180
temps en minutes
DIALYSE RAPIDE

Fig. 17.

Par lavage méthodique du gel, on peut récupérer ensuite 90 o/o de la substance qui avait diffusé avec un volume sensiblement quadruple du volume initial.

On peut ainsi séparer et récupérer un produit diffusible et un produit non diffusible. J'ai vérifié que la méthode est encore applicable à des mélanges plus complexes. Les résultats encourageants devront être repris et la méthode mise au point, il s'agissait surtout de montrer une des possibilités du gel d'acétate.

## VIII. — ULTRAFILTRATION

L'étude poursuivie sur le gel d'acétate ne serait pas complète si elle n'était pas étendue à ses propriétés ultrafiltrantes. Amat et Duclaux (2) qui ont déjà montré l'avantage de l'acétate sur la nitrocellulose pour la préparation de membranes ultrafiltres, les obtiennent en coulant le collodion sur glace et en le coagulant par l'eau. J'ai repris ce procédé et n'ai pu obtenir que des membranes dont la teneur en matière sèche varie peu : 3 o/o à 8 o/o, et dont l'épaisseur est grande, de l'ordre du millimètre. Pour les concentrations supérieures à 8 o/o, j'ai obtenu des membranes minces, de l'ordre de 1/10 de millimètre, en étalant à l'étuve le collodion sur les parois d'un tube bombé et retourné, l'excès de collodion se rassemble et on coagule à l'eau.

Chaque membrane est caractérisée par sa constante de filtration qui est le volume d'eau en centimètres cubes par heure, filtré sous la pression de 1 m. à 20° par 1 $dm^2$, l'épaisseur de la membrane étant ramenée à 1 mm. par une règle de proportionnalité. Cette première série d'expériences est résumée dans le tableau ci-dessous.

| Numéros | Température | Epaisseur en millimètres | o/o sec. | Saturation du perchlorate | Constante |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3³ | 0,14 | 5,5 | 100 o/o | 104 |
| 2 | 12 | 0,28 | 4,2 | » » | 27 (?) |
| 3 | 18 | 0,94 | 9 | » » | 14 |
| 4 | 9 | 1,14 | 17 | » » | 3 |
| 5 | 4 | 0,15 | 17 | » » | 9 |
| 6 | 4 | 0,10 | 24 | » » | 1,1 |
| 7 | 5 | 0,10 | 6,5 | 70 » | 30 |
| 8 | 7 | 0,09 | 10 | » » | 8 (?) |
| 9 | 5 | 0,11 | 10 | » » | 36 |
| 10 | 5 | 0,12 | 11 | » » | 13 |
| 1 | 8 | 0,04 | 14 | » » | 3 |

En comparaison des autres membranes ultrafiltres, celles d'acétate préparées aux perchlorates sont de perméabilité faible ou moyenne, je n'ai pas pu obtenir de chiffres de l'ordre de 1 000, facilement atteints avec la nitrocellulose.

La constante de filtration permet de calculer l'ordre de grandeur du rayon des pores :

$$r = \sqrt{\frac{24 V d \mathcal{J}}{WP}}$$

où $r$ est le rayon des pores, $\mathcal{J}$ la viscosité de l'eau en poises, V le volume d'eau filtrée en 1 seconde par 1 $cm^2$ de membrane d'épaisseur $d$ (cm.) sous la pression P (en dynes par $cm^2$), W la quantité d'eau contenue dans 1 $cm^3$ de membrane.

Les chiffres extrêmes sont :

Membrane à 3,5 o/o de matière sèche, $2r = 0{,}194\ \mu$
» 24 » » » $2r = 0{,}023\ \mu$

alors que pour une nitrocellulose le diamètre des pores peut varier entre 2 $\mu$ et 0,006 $\mu$.

Nous avons vu antérieurement que les phénomènes d'osmose se manifestent à peine dans le cas de gel d'acétate dont le diamètre des pores est très inférieur à 0,4 $\mu$ chiffre pourtant donné par Bartell (9) comme étant la limite supérieure à laquelle doivent se manifester ces phénomènes.

Il faut donc croire que la matière de la substance solide du gel intervient ; un produit chimiquement neutre comme l'acétate de cellulose a, au point de vue osmotique, une activité particulièrement faible.

Nouvelle méthode de préparation des membranes. — Cette méthode permet de préparer en une seule opération un grand nombre de membranes d'épaisseur variable et de porosité régulière.

Un bloc de gel conique, placé sur la platine d'un microscope, est débité en tranches circulaires très régulières. Sur une hauteur de 2 cm. on peut obtenir 100 membranes de 0,2 mm. d'épaisseur. J'ai pu descendre à 0,1 mm. au-dessous, les effets capillaires interviennent et il faudrait effectuer une opération sous l'eau.

Nous avions déjà signalé que la coagulation lente ou rapide du gel se manifestait par un changement dans la structure du gel rendu peu sensible dans la teneur en matière sèche du gel, mais beaucoup plus dans les vitesses de diffusion des grosses molécules, tel le rouge Congo. J'ai mesuré la vitesse de filtration de l'eau sur des membranes prises à différentes hauteurs dans le bloc ; elles ont pu être étudiées sensiblement dans les mêmes conditions : température de 18° et une pression de 4 m. d'eau, les résultats sont donnés au tableau ci-après.

| Diamètres des membranes | Epaisseur en mm. | Débit par heure | Diamètres des pores en mm. |
|---|---|---|---|
| 7,4 cm. (surface) | 0,249 | 116 cm³ | 0,0486 |
| 7,35 » » | 0,245 | 8,2 » | 0,0510 |
| 7,35 » » | 0,285 | 15,2 » | 0,0506 |
| 7,3 » » | 0,219 | 21,5 » | 0,0528 |
| 6,65 » (milieu) | 0,204 | 25 » | 0,0548 |
| 6,3 » » | 0,248 | 23 » | 0,0580 |
| 5,8 » (fond) | 0,251 | 24 » | 0,0596 |

La grosseur des pores n'est pas constante, mais les variations sont faibles (environ 20 o/o) et régulières tout en restant plus rapides au voisinage de la surface ; en éliminant celles-ci, on obtient des membranes de porosité sensiblement constante.

## IX. — DENSITÉ DU GEL

Pour ce qui concerne la densité du gel, et les conséquences tirées de sa valeur, je renvoie à un mémoire déjà paru, *Journal de Chimie-Physique* (10).

### Indice de réfraction

J'ai pris pour indice de la matière sèche du gel celui du liquide d'inbibition dans lequel il devient invisible. Le chiffre indiqué par M. Champetier (11) ($n = 1{,}50$) m'a fixé l'ordre de grandeur.

Dans un mélange de benzine et de bromure d'éthylène le gel semblait le moins visible pour $n = 1{,}5105$, les autres ayant, par ordre de visibilité croissante : $n = 1{,}5092$, $n = 1{,}5025$, $n = 1{,}5220$.

Pour voir si les résultats étaient indépendants de la matière du liquide, j'ai repris le mélange benzine-nitrobenzène :

1,5101 contre 1,5105 trouvé dans le premier cas.

à l'état gel : $n = 1{,}510 \pm 0{,}001$.

Il a été par contre difficile de prendre l'indice de l'acétate à l'état sec, les mesures obtenues : $n = 1{,}49$, n'étant qu'un ordre de grandeur vu l'imprécision de la méthode.

## X. — DÉTERMINATION RELATIVE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS LE GEL

Bien que les expériences de diffusion faites sur le gel d'acétate soient comparatives, nous pouvons toutefois, grâce à la connaissance du temps mis par le gel pour atteindre la moitié de la diffusion,

déterminer les coefficients de diffusion de différentes substances en les comparant à une autre, prise comme corps de référence.

En tenant compte d'une correction due au fait que la viscosité de l'eau varie avec la température, nous écrirons que les coefficients de diffusion sont inversement proportionnels au temps mis pour atteindre la moitié de l'équilibre.

Soit 33,5 minutes ce temps dans le cas du chlorure de sodium,

et 49,5 minutes dans le cas du bromure de potassium ramené à la même température,

et 1,48 la valeur du coefficient de diffusion trouvé dans les tables, pour le bromure de potassium à cette même température de 15°.

Le coefficient de diffusion du chlorure de sodium trouvé expérimentalement à cette même température de 15° est :

$$K_{ClNa} = \frac{33,5}{49,5} \times 1,48 = 1,00$$

alors que le nombre Tableau Constantin est : 0,93.

L'accord n'est pas très bon mais les concentrations n'étant pas les mêmes, les conditions expérimentales ne sont pas directement comparables. Malgré toutes ces difficultés, les variations des coefficients de diffusion dans le gel et la solution sont dans le même sens et conservent le même ordre de grandeur comme le montre le tableau suivant (fig. 20) :

*Diffusion comparée dans les liquides et le gel.*

| Produit | Température | Teneur du gel en matière sèche | Densité de la solution | K (gel) | K (tables) | $\frac{K\ell}{Kg}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BrK . . . . | 15° | 2,5 o/o | 1,043 | | 1,48 | réf. |
| $CaCl_2$ . . . | 9 | 2,5 » | 1,039 | 1,00 | 0,93 | 1,07 |
| $NO_3K$. . . . | 18 | 2,5 » | 1,035 | 1,10 | 1,35 | 0,81 |
| $NO_3Na$ . . . | 10 | 2,5 » | 1,035 | 0,95 | 1,12 | 0,85 |
| $(NO_3)_2Zn$. . . | 20 | 2,5 » | 1,026 | 0,78 | 0,88 | 0,89 |
| $SO_4Zn$ . . . | 20 | 2,5 » | 1,037 | 0,44 | 0,475 | 0,93 |
| ClNa. . . . | 15 | 2,5 » | 1,045 | 0,94 | 1,12 | 0,84 |
| BrK . . . . | 15 | 4,9 » | 1,042 | | 1,48 | réf. |
| $SO_4Cu$ . . . | 17 | 4,9 » | 1,043 | 0,48 | 0,43 | 1,14 |
| BrK . . . . | 15 | 4,9 » | 1,043 | | 1,48 | réf. |
| Dextrine. . . | 20 | 4,9 » | 1,017 | 0,165 | 0,11 | |
| Lactose . . . | 20 | 4,9 » | 1,030 | 0,45 | 0,39 | 1,16 |
| ClNa. . . . | 15 | 4,9 » | 1,045 | 1,19 | 1,12 | 1,06 |
| Glycérine . . | 10 | 4,9 » | 1,041 | 0,59 | 0,47 | 1,26 |
| Urée . . . . | 15 | 4,9 » | 1,047 | 1,04 | 1,13 | 0,92 |
| ClNa . . . . | 15 | 4,9 » | 1,045 | 1,09 | 1,12 | 0,96 |

Le rapport $= \frac{K \text{ tableau}}{K \text{ gel}}$ reste en général assez voisin de l'unité mais les écarts supérieurs aux erreurs possibles d'expérience peuvent provenir de : la valeur des ions, de leur grosseur, de leur hydratation, de la concentration de leur solution et de celle du gel, ainsi que de la température qui a beaucoup varié (la correction portant sur la viscosité n'étant qu'une première approximation).

Des expériences plus récentes faites dans une chambre à 21° ont donné les résultats suivants (fig. 21) :

| Produit | Densité | K à 21° | K à la température de la solution | K solution | $\frac{K \text{ gel}}{K \text{ tableau}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| BrK . . . | 1,0385 | 1,715 | 1,48 | 1,48 | 1 |
| ClNa . . | 1,0415 | 1,17 | 1,015 | 1,12 | 0,91 |
| $SO_4Cu$ . . | 1,0410 | 0,51 | 0,478 | 0,43 | 1,11 |
| Glycérine . | 1,0390 | 0,72 | 0,544 | 0,47 | 1,155 |
| Acide oxalique. . | 1,0365 | 1,06 | 0,822 | 0,78 | 1,053 |
| BrK. . . . | 1,0385 | 1,785 | 1,50 | 1,48 | 1,01 |

Dans ce cas les nombres obtenus sont beaucoup plus réguliers et nous trouvons seulement une variation relative de 1 o/o sur la détermination de $K_{Br}$ au début et à la fin du cycle des expériences.

## XI. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

*Mode de préparation et propriétés générales du gel.* — Le gel résulte de la coagulation, au contact de l'eau, d'une solution ternaire d'acétate de cellulose, de perchlorate métallique et d'eau. Etudiant les divers perchlorates, j'ai conclu à la supériorité du sel de magnésium qui permet d'obtenir des gels avec une teneur quelconque en acétate au-dessus de 2 o/o.

Le gel ne résiste pas à la chaleur humide au delà de 30° ; l'élévation de température produisant une élimination progressive d'eau, devenant totale vers 120°.

Il conserve, par contre, un poids sensiblement constant après passage dans différents sels en solution diluée et est utilisable dans une zone de *p*H allant de 0 à 9.

Résistant assez bien à l'action des plastifiants de l'acétate, même à l'eugénol qui a pourtant une fonction phénol, il est par contre très

sensible aux diphénols qui le déhydratent presque complètement, cette contradiction apparente restant inexpliquée.

*Diffusion dans le gel.* — On peut, à l'aide d'une balance de torsion, suivre les variations du poids apparent du gel dans le milieu où il se trouve et en déduire la marche de la diffusion :

1° Le phénomène n'est pas exactement réversible, surtout au début, le coefficient de diffusion dépendant de la concentration ou de son gradien.

2° Aux fortes concentrations, la matière sèche du gel ralentit la diffusion.

3° Le *p*H semble sans influence sur la marche de la diffusion.

4° Les particules colloïdales (ferrocyanure de cuivre) ne pénètrent pas à l'intérieur du gel, par contre la vitesse de diffusion de particules fines (rouge congo) est très influencée par de faibles variations de la teneur en matière sèche du gel.

*Point isoélectrique.* — A moins qu'il soit déplacé vers les *p*H très acides, je n'ai pu mettre en évidence le point isoélectrique.

*Equilibre entre les gels et le milieu extérieur.* — Une méthode pondérale a permis de conclure que le rapport des concentrations à l'intérieur et à l'extérieur du gel est, sauf pour le tannin (adsorption fortement positive) et les grosses molécules (amidon, ferrocyanure de cuivre, auxquels le gel est imperméable) toujours très voisin de l'unité, la concentration dans le gel était toujours un peu plus faible.

L'expérience de Hatschek (8) permet d'affirmer que la proportion d'eau liée dans ce gel est faible (environ 20 o/o de la matière sèche dans un gel à 6 o/o).

*Phénomènes d'osmose dans les solutions concentrées.* — Le gel ne donne pas, à l'inverse de la gélatine, de phénomènes d'osmose par immersion dans une solution concentrée de sel ou de non électrolyte.

La diminution partielle observée dans le cas de l'alcool n'est pas due à l'osmose mais à une altération partielle du gel analogue à celle observée dans le cas de la chaleur humide.

*Dialyse rapide.* — La dialyse au contact de cylindres de gel recouverts de solution, produit une grande surface de contact. On débarrasse ainsi en 2 heures une solution de ClNa de 97 o/o du sel qu'elle contient. J'ai fait un essai de séparation de substances ayant des coefficients de diffusion différents.

*Ultrafiltration.* — La porosité des membranes obtenues varie de 0,023 à 0,190 μ, quand la teneur en matière sèche augmente, de 3,5 o/o à 24 o/o. Une nouvelle méthode a permis d'obtenir des membranes de porosité constante à moins de 1 o/o pour 20 membranes et 7 o/o pour 100 membranes.

*Densité et indice de réfraction.* — La densité de l'acétate de cellulose sous ces trois états : gel, solide et dissous, sont des nombres très voisins : 1,378, 1,373, 1,373.

Ces nombres tendraient à prouver que les interactions entre la matière solide et le liquide d'imbibition dans le cas du gel, n'ont pas d'influence sur la densité. Tout se passe comme s'il y avait simplement juxtaposition de la matière solide et du liquide, sans couche de passage.

Dans le cas de l'indice de réfraction de l'acétate à l'état de gel ou de l'acétate solide, les variations sont dans le même sens : 1,51 contre 1,49.

*Détermination relative des coefficients de diffusion.* — Cette méthode est comparative, les chiffres obtenus ne diffèrent que de quelques centièmes de ceux que donne la mesure beaucoup plus difficile de la diffusion libre, la méthode s'appliquant aux solutions dans tous les liquides non solvants de l'acétate de cellulose.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES


(1) Gibert et Durand Gasselin. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 2237.
(2) Amat et Duclaux. — *J. de Chim. Physique*, 1938, **35**, 147.
(3) Herzog und Beck. — *Zeit. Physiol. Chem.*, 1920, **111**, 287.
(4) A. Dobry. — *Thèse*, 1938, 49.
(5) Choucroun. — *Comptes rendus*, 1926, **187**, 296.
(6) Krynakowski. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1933, **15**, 1146.
(7) G. Gavoret. — *Thèse*, 1939, 79.
(8) Hatschek. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1936, **321**, 787.
(9) Bartell. — *Journ. Phys. Chim.*, 1912, **16**, 318.
(10) Duclaux et A. M. Biget. — *Chimie-Physique*, 1948, **45**.
(11) Champetier. — *Dévivés cellulosiques*, 1947.

# TABLE DES MATIÈRES

Pages

AVANT-PROPOS

I. — Introduction . . . . . 1

II. — Le gel d'acétate de cellulose . . . . . 1
Action des perchlorates. Teneur en matière sèche du gel. Obtention de cylindre de gel. Stabilité des gels : résistance à la chaleur humide, aux solutions étendues, aux *p*H, à quelques fonctions organiques . . . . . 1

III. — Diffusion dans les gels . . . . . 11
Principe de la méthode. Marche et réversibilité de la diffusion. Diffusion inverse. Influence de la proportion de matière sèche du *p*H. Diffusion des très grosses molécules. . . . . 11

IV. — Détermination du point isoélectrique du gel . . . . 24

V. — Equilibre dans les gels . . . . . 24
Méthode chimique. Méthode pondérale directe. L'expérience de Hatschek . . . . . 24

VI. — Phénomène d'osmose dans les solutions concentrées . 29
Influence de la dimension des pores du gel. Passage graduel . . . . . 30

VII. — Dialyse rapide . . . . . 31

VIII. — Ultrafiltration . . . . . 34

IX. — Densité et indice de réfraction . . . . . 36

X. — Détermination relative du coefficient de diffusion . . 36

XI. — Résumé et conclusions. . . . . 38

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES . . . . . 41

TABLE DES MATIÈRES . . . . . 42

# DEUXIÈME THÈSE

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Coacervation et procédés de fractionnement**

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 10 mars 1948.
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*
JEAN CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*
JEAN SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1949, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1071, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 2050. — 11-1949.